PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT
vereinigt mit dem
JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 1. März 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 7 am 10. März 1930. — 31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:
W. Heitler, Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung. S. 185.

Originalmitteilungen:
A. Wigand und E. Frankenberger, Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken. S. 204.
F. Běhounek, Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles. S. 215.
R. Goldammer und H. Sack, Anomale Dispersion polarer Lösungen. S. 224.
K. L. Wolf, Über die Dipolmomente einiger organischer Moleküle. S. 227.
A. Smekal, Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkristalles von den Kristallisationsbedingungen. S. 229.
B. Duschnitz, Der Werdegang des elektrischen Lichtbogens. S. 232.

Besprechungen:
C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. 1. Bd. 3. Aufl. S. 240.

Berichtigung. S. 240.
Tagesereignisse. S. 240.
Personalien. S. 240.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Der gegenwärtige Stand der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung.

Von W. Heitler.

Einleitung.

Die Valenztheorie gestattet die Möglichkeiten der Molekülbildung, die ein Atom eingehen kann, durch eine einzige Zahl (bei Atomen mit mehreren Valenzstufen durch einige wenige Zahlen) — die Wertigkeit oder Valenzzahl n des Atoms — zu beschreiben. Diese Zahl besagt, daß das Atom n andere einwertige Atome oder $n/2$ zweiwertige usw. binden kann. Darüber hinaus kann kein weiteres Atom angelagert werden, die Valenzen sind abgesättigt.

Nun ist die Molekülbildung eine rein energetische Frage: Vom Vorzeichen der Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen hängt es ab, ob eine stabile Gleichgewichtslage existiert und die Größe der Wechselwirkungsenergie in der Gleichgewichtslage (Dissoziationsarbeit) ist ein Maß für die Stabilität des Moleküls. Man würde erwarten, daß das Kräftespiel zwischen den Atomen von dem mehr oder weniger komplizierten individuellen Bau jedes einzelnen Atoms abhängt; in der Tat gibt die Valenztheorie auch nur einen ganz rohen Bau, in den ein großer Teil der chemischen Tatsachen eingeordnet werden kann. Die Einzelheiten sind Fragen der individuellen Atomstruktur.

Es muß aber möglich sein, eine Theorie der Valenzkräfte zu geben, die das chemische Verhalten nur in dem groben Rahmen der Valenztheorie wiedergibt. Dies ist unsere Aufgabe.

In dieser ganzen Fragestellung ist implizite angenommen, daß die Bewegung der Atome (gemeint sind die Atomkerne) nach der klassischen Mechanik beschrieben werden kann, wobei als eingeprägte Kräfte zwischen den Atomen u. a. die Valenzkräfte wirken. Diese können aber keine der klassischen Mechanik bzw. Elektrodynamik bekannten Kräfte sein (z. B. Coulomb- oder Biot-Savartsche), die dem Vektoradditionsprinzip*) genügen. Die Coulombsche Wechselwirkung noch so komplizierter Ladungsverteilungen gibt immer Kräfte vom van der Waalsschen Typ, nicht aber solche mit dem Charakter der Absättigbarkeit (wenn es sich um neutrale Atome handelt und mit solchen allein beschäftigen wir uns).

Dagegen eröffnet die Quantenmechanik die Möglichkeit zur Darstellung der Valenzkräfte. Die Neuartigkeit der hier auftretenden Kräfte ist aber natürlich nicht so zu verstehen, als handele es sich um ein neues Elementargesetz. Die Quantenmechanik benutzt auch nichts anderes als die Coulombsche Wechselwirkung usw. Die Kinematik der Elementarladungen ist aber anders als in der klassischen Mechanik, und dies äußert sich schließlich darin, daß bei der klassisch beschriebenen Bewegung der Atomkerne scheinbar neue eingeprägte Kräfte wirken.

*) Vgl. die Diskussion bei F. London, Litvz. [23])

Wir werden hier nicht untersuchen, wieweit es erlaubt ist, für die Kerne die klassische Mechanik zu benutzen, während man für die Elektronen die Quantenmechanik zugrunde legen muß. Die Berechtigung ergibt sich aus der Größe der Kernmasse gegenüber der Elektronenmasse und ist diskutiert in einer Arbeit von Born und Oppenheimer*).

Die Valenzzahl ist eine Eigenschaft der Atome. Der sinngemäße Weg, die Valenzkräfte zu erhalten, wird also folgender sein: Man untersucht die Wechselwirkung der Atome und bestimmt die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes. Ihr typischer Verlauf wird in einer bestimmten Näherung wesentlich nur von den Valenzzahlen abhängen und dann zu einer Gleichgewichtslage der Atome führen, wenn Molekülbildung im Sinn der Valenztheorie möglich ist; dagegen zu einer Abstoßung der Atome, wenn dies nicht mehr möglich ist.

§ 1. Wechselwirkung zweier Wasserstoff-Atome (Lit. [1] [2]).

Um zu sehen, wie die Quantenmechanik zu einer Darstellung der Valenzkräfte führt, betrachten wir zuerst den einfachsten Fall, die Wechselwirkung zweier H-Atome. Wir erwarten, die Molekülbildung zu H_2 zu erhalten.

Die Kerne seien in dem Abstand R festgehalten, ihre Ortsvektoren seien $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_b$ ($|\mathfrak{R}_a - \mathfrak{R}_b| = R$). Solange die Atome unbeeinflußt nebeneinander bestehen, wird die Bewegung des ersten Elektrons (Ortsvektor $\mathfrak{r}_1$) um den Kern a im Grundzustand durch die Eigenfunktion

$$u_a(1) = u(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{R}_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{R}_a|}{a_0}} \qquad (1)$$

beschrieben. a_0 ist der Bohrsche Bahnradius im Grundzustand des Wasserstoffatoms. Analog wird das zweite Atom beschrieben durch

$$u_b(2) = u(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{R}_b)$$

$|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{R}_a|$ kürzen wir künftig durch r_{a1} ab.

Die exakte Eigenfunktion des Gesamtsystems bei festgehaltenen Kernen genügt der Schrödingergleichung

$$L\psi(12) \equiv \Big[\Delta_1 + \Delta_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\Big(E - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}}\Big)\Big]\psi(12) = 0\,, \qquad (2)$$

E ist die Gesamtenergie.

*) M. Born und W. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

Da wir die Wechselwirkungsenergie der beiden Atome zu kennen wünschen, d. h. die Energiedifferenz des Systems beim Abstand R gegenüber der Energie beim Abstand unendlich ($= 2E_0$, E_0 Energie des Wasserstoffgrundzustands), werden wir für (2) eine Lösung suchen, die in der Nähe der Lösung liegt, die die beiden nur zusammengedachten Atome bei großem Abstand beschreibt. Letzteres leistet die Produktfunktion

$$\varphi_1 = u_a(1)\, u_b(2)\,. \qquad (3)$$

Dasselbe leistet auch

$$\varphi_2 = u_a(2)\, u_b(1) \qquad (3')$$

mit Vertauschung der Elektronen. Die hier auftretende Entartung heißt Austauschentartung. (3) und (3′) sind nicht streng orthogonal, ihr skalares Produkt ist

$$(\varphi_1 \varphi_2) = \int \varphi_1 \bar{\varphi}_2\, d\tau_1\, d\tau_2 = \Delta(R)\,. \qquad (6a)$$

(Querstrich bedeutet konjugiert komplex). $\Delta(R)$ verschwindet für $R = \infty$, es besteht also eine Quasiorthogonalität für große R.

Der Differentialgleichung (2) mangelt der eigentliche Charakter eines Störungsproblems. Es läßt sich kein kleines Glied abtrennen derart, daß die Funktionen (3) und (3′) dem Rest (den großen Gliedern) exakt genügen. Dies ist aber auch gar nicht nötig. Es genügt, zu wissen, daß (3) und (3′) asymptotisch für großen Abstand (2) befriedigen. Wir setzen deshalb als exakte Lösung von (2) für endlichen Abstand an

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2\Delta}}(\varphi_1 + \varphi_2) + v_1 \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2\Delta}}(\varphi_1 - \varphi_2) + v_2 \\ E &= 2E_0 + \varepsilon\,. \end{aligned} \qquad (4)$$

Die Linearkombinationen sind so gewählt, daß wir die Annahme machen dürfen, v sei klein; sie sind ferner normiert (bis auf Glieder in v) und aufeinander orthogonal.

Mit (4) gehen wir in (2) ein und berücksichtigen, daß u_a (1) usw. der gewöhnlichen Wasserstoffdifferentialgleichung genügen. Wir erhalten

$$\sqrt{2 \pm 2\Delta}\; L(v) + \Big(\varepsilon - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R}\Big)(\varphi_1 \pm \varphi_2) + \Big(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}}\Big)\varphi_1 \pm \Big(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}}\Big)\varphi_2 = 0\,. \qquad (5)$$

Damit diese inhomogene Gleichung für v eine Lösung besitzt, ist notwendig, daß die Inhomogenität senkrecht steht auf der Lösung der homogenen Gleichung (2) (für den gleichen Eigenwert). Dieses ist per definitionem die volle Eigenfunktion (4). Schreibt man die genannte Be-

dingung auf und vernachlässigt Glieder in v, so erhält man die Störungsenergie

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{J_E \pm J_X}{1 \pm \Delta}$$

$$J_E = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right) |\varphi_1|^2 - \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}}\right) |\varphi_1|^2 \quad (6)$$

$$J_X = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}}\right) \varphi_1 \bar{\varphi}_2 .$$

Der Bestandteil J_E läßt eine klassische Deutung zu. Da $|u_a(1)|^2$ die vom ersten Elektron herrührende Ladungsdichte am Kern a ist, bedeutet J_E nichts weiter, als die Coulombsche Wechselwirkung der Ladungen. Dabei sind in unserer Näherung (v klein) die Ladungswolken der Atome als steif betrachtet, unbeschadet der Wechselwirkung. Eine ähnliche klassische Deutung läßt das sogenannte Austauschintegral J_X nicht zu, zumal es schon mit zweierlei Vorzeichen auftritt.

Den Verlauf der Wechselwirkungsenergie zeigt Fig. 1. Daneben ist noch J_E eingezeichnet.

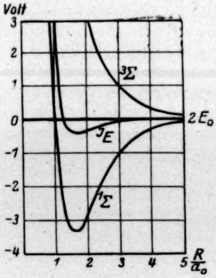


Fig. 1.

Wie man sieht, führt E_1 tatsächlich zur Molekülbildung, dagegen liefert E_2 stets Abstoßung der Atome.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß für den Hauptcharakter des Verlaufs nicht J_E, sondern das Austauschintegral J_X maßgebend ist. Sein Vorzeichen ist negativ. Wenn es somit gelungen ist, die Valenzbindung zwischen zwei neutralen Atomen zu erhalten, so beruht sie in erster Linie auf dem typisch quantenmechanischen Austauschglied.

Aus der Figur liest man ferner die Molekülkonstanten: Trägheitsmoment, Dissoziationsarbeit und aus der Krümmung im Minimum die Eigenfrequenzen der Molekülschwingung ab. Die folgende Tabelle vergleicht die Werte mit der Erfahrung.

	theoret.	empir.	
Kernabstand	1,6	1,5	R/a_0
Dissoziationsarbeit	3,2	4,38	Volt
Grundschwingungsfrequ.	4,8	4,4	$10^3 \mathrm{cm}^{-1}$

Die Übereinstimmung ist einigermaßen befriedigend. Es gibt indes andere Wege, die physikalischen Eigenschaften des Moleküls genauer zu bestimmen*). Zweifellos ist unser Weg nicht der beste, um das fertige Molekül zu beschreiben**). Das ist auch nicht unser Ziel. Es ist aber der einzige Weg, um zu einem Verständnis der Valenzkräfte zu gelangen, weil die Valenzzahlen Atomeigenschaften sind. Über den Wert unserer Approximation wird im § 2 noch einiges gesagt werden.

Auch die Abstoßungskurve ($^3\Sigma$) hat eine sehr schöne experimentelle Bestätigung gefunden. Wie in § 7 gezeigt wird, gibt es angeregte Triplettzustände des H_2-Moleküls (über die Bezeichnungen siehe unten). Diese können durch einen Quantensprung zu dem $^3\Sigma$-Term von Fig. 1 übergehen; dabei dissoziieren die Atome. Es entsteht bei diesem Sprung ein kontinuierliches Spektrum, — das wohlbekannte H_2-Kontinuum. Winans und Stückelberg***) haben den Intensitätsverlauf berechnet und in Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

Wir haben zwei Lösungen erhalten, über deren Bedeutung noch einiges gesagt werden muß. Die Schrödingerschen Eigenfunktionen beschreiben den Zustand eines Systems nicht vollständig, insofern der Elektronenspin nicht zum Ausdruck kommt. Zur vollständigen Beschreibung ist die Angabe des Spinmomentes eines jeden Elektrons in einer beliebigen festen Richtung, etwa der z-Richtung, notwendig; bekanntlich kann es nur die Werte $\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ annehmen. Die entsprechende Verallgemeinerung der Schrödingerschen Theorie, die zuerst Pauli†) vorgenommen hat, führt zu Eigenfunktionen $\psi(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n, \sigma_1 \ldots \sigma_n)$, wo σ_i das Moment des i-ten Elektrons in der z-Richtung bedeutet. Statt dessen kann man auch mit 2^n gewöhnlichen Funktionen $\psi_{\sigma_1 \ldots \sigma_n}(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n)$

*) Es seien insbesondere die Arbeiten erwähnt, die vom Zweizentrenproblem ausgehen: H. Ludloff, Zeitschr. f. Phys. **55**, 304, 1929; S. L. Wang, Phys. Rev. **31**, 579, 1928.

**) Vom Zweizentrenproblem ausgehend haben Hund, Zeitschr. f. Phys. 1925—1929; Mullikan, Phys. Rev. 1925—29; Herzberg, Zeitschr. f. Phys., im Druck; Weizel, Zeitschr. f. Phys. 1928/29, mit großem Erfolg eine Systematik der Terme zweiatomiger Molekeln angestrebt.

***) Winans und Stückelberg, Proc. Nat. Ac. 867, 1928.

†) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **43**, 601, 1927.

rechnen. Vernachlässigt man die energetischen Wirkungen des Spins, so hängen alle diese Funktionen von den räumlichen Koordinaten in gleicher Weise ab und gehören zum gleichen Eigenwert (sie sind nämlich Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung). Die Gesamtheit dieser Funktionen wird durch die Forderung des Pauliprinzips eingeschränkt, welches besagt, daß nur solche Funktionen (oder Linearkombinationen von ihnen) in der Natur Bedeutung haben, die antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung der Elektronen (Spin und Koordinate) sind.

In unserem Fall erhalten wir statt der beiden Funktionen (4) zunächst deren acht (α_i bzw. β_i bedeutet die Werte $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ bzw. $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ für das i-te Elektron).

$$\psi_{1,\alpha_1\alpha_2},\quad \psi_{1,\alpha_1\beta_2},\quad \psi_{1,\alpha_2\beta_1},\quad \psi_{1,\beta_1\beta_2},\quad \psi_{2,\alpha_1\alpha_2}\ \ldots$$

Es ist praktisch, die Indizes α, β als symbolische Spinfunktionen hinter das ψ zu schreiben. Beachtet man, daß ψ_1 bei Vertauschung der Koordinaten symmetrisch ist, ψ_2 antisymmetrisch, so wird dem Pauliprinzip durch folgende vier Funktionen genügt:

$$\begin{gathered}\psi_1(\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1)\\ \psi_2\alpha_1\alpha_2,\quad \psi_2(\alpha_1\beta_2+\alpha_2\beta_1),\quad \psi_2\beta_1\beta_2.\end{gathered}\tag{7}$$

Die erste gehört zu dem Eigenwert ε_1, die zweite zu dem Eigenwert ε_2. Beide Lösungen können also in der Natur vorkommen. Der eine Eigenwert ist dreifach (Triplet), der andere ist einfach (Singlet). Man veranschaulicht die Symmetrieverhältnisse der Spinfunktionen manchmal durch parallele bzw. antiparallele Stellung der Spinvektoren. $\uparrow\uparrow$ bzw. $\uparrow\downarrow$.

§ 2. Wechselwirkung *He-H* (Lit. [1])).

Im vorigen Paragraphen wurde gezeigt, daß die quantenmechanische Austauschenergie zu einer Anziehung neutraler Atome führen kann. Unsere zweite Aufgabe ist, zu zeigen, daß sie den typischen Charakter der Valenzkräfte hat. Dies tun wir wieder an einem möglichst einfachen Beispiel, der Wechselwirkung eines Heliumatoms mit einem H-Atom. Hier ergibt die Valenztheorie keine Molekülbildung.

Das Heliumatom wird quantenmechanisch durch eine Eigenfunktion zweier Elektronen beschrieben, die in den Koordinaten der Elektronen symmetrisch ist

$$\psi(12)=\psi(21).\tag{1}$$

Man kann sie sogar näherungsweise durch das Produkt zweier gleicher wasserstoffähnlicher Funktionen darstellen: $u(1)\,u(2)$. Die Spins müssen antiparallel stehen: die vollständige Eigenfunktion lautet also

$$\psi(12)(\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1).\tag{1a}$$

Das Wasserstoffatom wird durch $u(3)$ beschrieben. Für das gemeinsame System bestehen die drei spinfreien Funktionen

$$\psi(12)u(3),\quad \psi(13)u(2),\quad \psi(23)u(1),$$

von denen geeignete Linearkombinationen als Approximationsfunktionen dienen. Unter den gleichen Voraussetzungen wie in § 1 ergibt sich die Störungsenergie aus dem Säkularproblem (ψ, u und folglich J_X sind reell, die Größe Δ lassen wir der Übersichtlichkeit halber weg).

$$\begin{vmatrix} J_E-\varepsilon & J_X & J_X\\ J_X & J_E-\varepsilon & J_X\\ J_X & J_X & J_E-\varepsilon\end{vmatrix}=0\tag{2}$$

mit

$$J_X=\frac{e^2}{a_0}\int\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{23}}+\frac{1}{R}-\frac{1}{r_{a3}}-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{b2}}\right)\psi(12)\,u(3)\,\bar\psi(23)\,\bar u(1).$$

Die Wurzeln sind

$$\varepsilon_1=\varepsilon_2=J_E-J_X\tag{3a}$$

$$\varepsilon_3=J_E+2J_X.\tag{3b}$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen lauten (ohne Normierung)

$$\begin{gathered}\psi(12)\,u(3)-\psi(13)\,u(2)\\ \psi(12)\,u(3)-\psi(23)\,u(1)\end{gathered}\tag{4a}$$

$$\psi(12)\,u(3)+\psi(13)\,u(2)+\psi(23)\,u(1).\tag{4b}$$

Der Doppelwurzel entsprechend gibt es zwei unabhängige Funktionen (4a) zum Eigenwert (3a).

Das Pauliprinzip verlangt Antisymmetrie bei Zuhilfenahme des Spins. Aus (4a) kann man zwei antisymmetrische Funktionen bilden (Dublet), die zu (3a) gehören:

$$\begin{gathered}[\psi(12)\,u(3)-\psi(23)\,u(1)]\,\alpha_1\alpha_3\beta_2\\ -[\psi(12)\,u(3)-\psi(13)\,u(2)]\,\alpha_2\alpha_3\beta_1\\ +[\psi(23)\,u(1)-\psi(13)\,u(2)]\,\alpha_1\alpha_2\beta_3\end{gathered}\tag{5}$$

und dieselbe Funktion mit Vertauschung von α und β. Aus (4b) läßt sich aber überhaupt keine antisymmetrische Funktion bilden, da die Spinfunktion aus Produkten von nur zwei verschiedenen Faktoren α und β besteht. Dem Eigenwert (3b) kommt also keine physikalische Bedeutung zu.

Die Integrale J_E, J_X sind ganz ähnlich gebaut wie in § 1. J_E und J_X werden also vermutlich dem Vorzeichen und der Größenordnung nach mit den entsprechenden Integralen in § 1 übereinstimmen. (3a) liefert dann den gleichen Verlauf der poten-

tiellen Energie wie ε_2 in § 1, also Abstoßung. Ausschlaggebend für dieses Resultat ist, daß bei *He-H* kein mit einem positiven Faktor versehenes Austauschglied auftritt, und dies beruht darauf, daß *He* eine abgeschlossene Schale besitzt — in Verbindung mit dem Pauliprinzip. Ähnlich wie das *He*-Atom wird sich auch für große Entfernung das fertige H_2-Molekül verhalten, da dieses in seinem Bau dem *He*-Atom sehr ähnlich ist.

Das richtige chemische Verhalten wird durch das Austauschglied geliefert. Wir vermuten, daß auch in komplizierteren Fällen die Austauschkräfte das für das chemische Verhalten wesentliche sind. Es wird (§ 6) eine analoge Annahme über Vorzeichen und Größenordnung der Austauschintegrale nötig sein. Dann aber werden wir sehen, daß diese Annahme hinreicht, um einen großen Bereich chemischer Tatsachen zu erklären.

Es möge hier noch einiges über unser Näherungsverfahren gesagt werden. Ihrer Natur nach gilt unsere Näherung für große Entfernung. Aber nicht einmal für große Entfernungen kann sie quantitativ richtig sein. Wir haben die Deformation der Eigenfunktionen vernachlässigt (Annahme steifer Atome), was eine Vernachlässigung der Polarisation bedeutet. Nun kann man aber sehen, daß die Polarisation bei sehr großen Entfernungen numerisch die Austauschenergie überwiegt (beide sind dort allerdings sehr klein). Denn die Polarisationswirkungen nehmen nur mit einer bestimmten negativen Potenz von R ab, während die Austauschglieder exponentiell abnehmen. Trotzdem ist unsere Approximation sehr sinngemäß. Denn die Polarisation ist nicht geeignet, die Valenzkräfte darzustellen. Sie liefert meistens nur Anziehung vom Typ der van der Waalsschen Kräfte*). Wie die Erfahrung ferner zeigt, sind die wenigen existierenden „Polarisationsmoleküle" immer sehr instabil und haben eine sehr viel lockerere Bindung als die „Austauschmoleküle".

§ 3. Termsystematik**) (Lit. [3-8]).

Der Weg zum Verständnis der Valenzkräfte ist uns durch die einfachen Beispiele der vorigen Paragraphen vorgezeichnet. Um ihn allgemein fruchtbar zu machen, ist ein näheres Eingehen auf die Struktur quantenmechanischer Systeme erforderlich. Einen allgemeinen Überblick hierüber gestatten die Symmetrieeigenschaften der Schrödingergleichung. Wir können an dieser Stelle aber keine mathematisch vollständige Darstellung geben, da der Raum nicht ausreicht, sondern müssen uns gelegentlich mit der Mitteilung der Resultate oder plausiblen Verallgemeinerungen begnügen.

Die Schrödingergleichung besitzt im allgemeinen die Eigenschaft, gegenüber gewissen Transformationsgruppen invariant zu sein*). Systeme in einem kugelsymmetrischen äußeren Kraftfeld lassen z. B. die Drehungen im Raum und die Spiegelung im Kraftzentrum zu; oder Systeme mit mehreren gleichen Partikeln lassen die Vertauschungen dieser Partikeln zu. P sei eine bestimmte Transformation einer solchen Gruppe (Drehung, Vertauschung). $\psi_1 \ldots \psi_f$ seien die orthogonal normierten, unabhängigen Lösungen der Schrödingergleichung

$$(H - E)\psi = 0 . \tag{1}$$

Dann muß $P\psi_i$**) gleichfalls eine Lösung von (1) zum selben Eigenwert E sein, d. h.

$$P\psi_i = \sum_k a_{ik}^P \psi_k . \tag{2}$$

wobei die a_{ik}^P gewisse Zahlen sind, die zusammen eine Matrix bilden. Führt man zwei Transformationen Q, P hintereinander aus (die so entstehende Transformation ist das Produkt PQ), so ist

$$PQ\psi_i = \sum_l a_{il}^P Q\psi_l = \sum_{l,k} a_{il}^P a_{lk}^Q \psi_k = \sum_k a_{ik}^{PQ} \psi_k$$

oder

$$a_{ik}^{PQ} = \sum_l a_{il}^P a_{lk}^Q .$$

Die Matrizen a_{ik}^P multiplizieren sich als Matrizen genau so, wie sich die Elemente der Gruppe als solche multiplizieren, sie bilden eine Darstellung der Gruppe. Dem Einheitselement E ist die Einheitsmatrix $a_{ik}^E = \delta_{ik}$ zugeordnet. f heißt der Grad der Darstellung.

Geht man von dem System $\psi_1 \ldots \psi_f$ durch eine orthogonale***) Transformation (s_{ik}) zu f neuen orthogonalen Eigenfunktionen $\psi_1' \ldots \psi_f'$

$$\psi_i' = \sum_k s_{ik}\psi_k \tag{2}$$

über, so gilt $P\psi_i' = \sum a_{ik}'^P \psi_k'$, wobei

$$a_{ik}'^P = S\left(a_{ik}^P\right) S^{-1} \qquad S = (s_{ik}) \tag{3}$$

*) Von der Kleinheit der Polarisationswirkung kann man sich ein Bild machen, wenn man die Größenordnung der van der Waalsschen Kohäsionskräfte im *He*-Gas betrachtet.

**) Der Leser, dem die folgenden Untersuchungen zu abstrakt sind, mag bis zu § 6 (5) überschlagen.

*) Für die elementaren Begriffe und Sätze der Gruppentheorie verweisen wir auf das bekannte Buch von Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl. 1926.

**) $P\psi$ heißt, man übe in den Argumenten von ψ die Transformation P aus.

***) Gemeint ist orthogonal im komplexen Sinn, d. h. unitär.

Darstellungen, die durch derartige Transformationen auseinander hervorgehen, nennt man äquivalent und betrachtet sie als nicht verschieden. Die Spur

$$a^P_{ik} = \sum_{i=1}^{f} a^P_{ii} = \chi_P$$

ist invariant, man nennt sie den Charakter der Darstellung.

Grundlegend ist der Begriff der Irreduzibilität. Ein System von Matrizen a^P_{ik} (P kann eine endliche, eine abzählbar oder nicht abzählbar unendliche Menge von Elementen durchlaufen) heißt reduzibel, wenn es möglich ist, alle mittels einer von P unabhängigen Transformation S auf die Form einer „Stufenmatrix" zu bringen.

$$S(a^P)\,S^{-1} = \left[\begin{array}{c|c} \cdot & 0 \\ \hline 0 & \cdot \end{array}\right] \text{ für alle } P \text{ gleichzeitig.} \qquad (4)$$

Ist das nicht möglich, so heißt das System irreduzibel. Für ein System irreduzibler Matrizen gilt der

Satz 1: Ist A eine Matrix, die mit allen a^P vertauschbar ist, $A\,(a^P) = (a^P)\,A$, so muß A ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein $A = c\,E$.

Wenn eine Darstellung reduzibel ist, so bedeutet das nach (2), (3) und (4), daß die Eigenfunktionen $\psi'_1 \ldots \psi'_f$ in Gruppen $\psi'_1 \ldots \psi'_\lambda$ und $\psi'_{\lambda+1} \ldots \psi'_f$ zerfallen, die bei Ausübung der Operation P sich nur untereinander transformieren, also $\psi'_1 \ldots \psi'_\lambda$ unter sich und $\psi'_{\lambda+1} \ldots \psi'_f$ unter sich. War die Darstellung irreduzibel, so ist eine derartige Zerspaltung unmöglich. E bleibt notwendigerweise f-fach entartet, solange die Differentialgleichung die entsprechende Transformationsgruppe zuläßt, unabhängig von ihrer speziellen Gestalt. Die Entartung wird auch nicht aufgehoben, wenn man zur Differentialgleichung Störungsglieder mit der gleichen Invarianzeigenschaft zufügt. Dagegen muß man bei reduziblen Darstellungen erwarten, daß E aufspaltet, indem die beiden Gruppen von Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten gehören werden. Wir sehen von solchen zufälligen Entartungen, die man aufheben kann, ohne die Invarianzeigenschaften der Differentialgleichungen zu verletzen, ab. Dann interessieren uns nur irreduzible Darstellungen.

Gehören zu einer Differentialgleichung mehrere Transformationsgruppen, $\mathfrak{G}_1$ und $\mathfrak{G}_2$, die nichts miteinander zu tun haben, d. h. vertauschbar sind (z. B. Vertauschung gleicher Teilchen und Drehungen), so gehören zu jedem Term (= Eigenwert) je eine irreduzible Darstellung von $\mathfrak{G}_1$ und von $\mathfrak{G}_2$. Die ganze Transformationsgruppe ist das „direkte Produkt" $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_1 \times \mathfrak{G}_2$ (ein Element $P = P_1 \times P_2$ von $\mathfrak{G}$ besteht aus dem gleichzeitigen Wirken von je einem Element P_1 von $\mathfrak{G}_1$ und P_2 von $\mathfrak{G}_2$). Übt man eine Operation P aus $\mathfrak{G}$ aus, so transformieren sich die ψ gemäß einer Matrix — sie ist eine irreduzible Darstellung von $\mathfrak{G}$ — die sich aus den irreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{G}_1$ und $\mathfrak{G}_2$ zusammensetzt. Man schreibt sie am besten als „Übermatrix"*) mit mehreren Indizes

$$a^P_{i\lambda,\,k\mu} = a^{P_1}_{ik} \cdot a^{P_2}_{\lambda\mu} \qquad (5)$$

($a^{P_1}_{ik}$ ist eine f_1-reihige irreduzible Darstellung von $\mathfrak{G}_1$, $a^{P_2}_{\lambda\mu}$ eine f_2-reihige von $\mathfrak{G}_2$, $a^P_{i\lambda,k\mu}$ ist $f_1 f_2$-reihig.)

Analog kann man auch ein direktes Produkt definieren $a \times b$, wo a und b gleiche oder verschiedene irreduzible Darstellungen der gleichen Gruppe bilden. Transformieren sich gegenüber P die Funktionen $\psi_1 \ldots \psi_{f_1}$ gemäß (a^P), die Funktionen $\varphi_1 \ldots \varphi_{f_2}$ gemäß (b^P), so transformieren sich z. B. die $f_1 f_2$-Produkte $\psi_\lambda \varphi_i$ gemäß der $f_1 f_2$-reihigen Darstellung $a^P \times b^P$. Diese kann natürlich reduzibel sein.

Die Gesamtheit der Darstellungseigenschaften eines Terms wollen wir seine Rasse nennen. Terme gleicher Rasse werden weitgehend gleiche Eigenschaften haben, sie haben gegenüber allen Transformationsgruppen gleiche Symmetrieeigenschaften. Wir betrachten die für uns wichtigen Gruppen etwas näher.

a) Die dreidimensionale Drehspiegelgruppe $\mathfrak{D}_3$. Hier ist es am leichtesten, die Lösungen der Schrödingergleichung direkt zu betrachten. Ein sehr allgemeines System, das diese Gruppe zuläßt, ist ein Elektron in einem beliebigen Zentralfeld. Die Eigenfunktionen sind bekanntlich die Legendreschen Kugelfunktionen, abgesehen von einem nur von r abhängigen Faktor.

$$\begin{aligned} \psi_{l,m} &= P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \\ m &= -l, -l+1, \cdots +l \qquad (6) \\ l &= 0, 1, 2 \cdots \end{aligned}$$

Dabei ist φ das Azimut um eine einmal festgewählte Achse, etwa die z-Achse, l ist die Azimutalquantenzahl $\left(l\dfrac{h}{2\pi}\right.$ der Gesamtdrehimpuls, vom Spin abgesehen), m die magnetische Quantenzahl (Drehimpuls um die z-Achse). Die Eigen-

*) Übermatrizen haben folgendes Multiplikationsgesetz:

$$a^{PQ}_{i\lambda,\,k\mu} = \sum_{l,\varkappa} a^P_{i\lambda,\,l\varkappa}\; a^Q_{l\varkappa,\,k\mu}$$

werte hängen nicht von m ab, jeder Eigenwert ist also $2l+1$-fach entartet. Die Transformationseigenschaften von (6) liefern unmittelbar die irreduziblen Darstellungen der Grade $2l+1$. Sie sind die einzigen, nach denen sich die Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung transformieren. Terme, deren Eigenfunktionen sich gemäß den Darstellungen mit dem Drehimpuls $l = 0, 1, 2, \ldots$ transformieren, nennt man $S, P, D, \ldots$ Terme.

Wir interessieren uns für die Matrix, die der Drehung um die z-Achse um den Winkel α zugeordnet ist. Man liest aus (6) unmittelbar ab

$$({}^l b^a) = \begin{pmatrix} e^{il\alpha} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{i(l-1)\alpha} & & \vdots \\ & & \ddots & \\ 0 & \cdots & & e^{-il\alpha} \end{pmatrix} \tag{7}$$

$({}^l b^a)$ ist also Diagonalmatrix (die den anderen Drehungen zugeordneten Matrizen dann natürlich nicht).

Neben diesen Darstellungen der Grade 1, 3, 5, ... gibt es noch andere der Grade 2, 4, 6, ...*). Sie spielen eine Rolle bei der Berücksichtigung des Spins. Spin nennt man die Eigenschaft des Elektrons, einen Drehimpuls der Größe $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ zu besitzen. Seine Komponente in der z-Achse kann die zwei Werte $\pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ besitzen; deshalb gibt es auch zwei unabhängige Eigenfunktionen ψ_α und ψ_β (siehe § 1). Nun kann man aus der dort zitierten Arbeit von W. Pauli die Transformationseigenschaften dieser beiden ψ bei Drehungen entnehmen. Insbesondere erhält man für die Drehungen um die z-Achse

$$\tfrac{1}{2}b^a = \begin{pmatrix} e^{i\frac{1}{2}\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{1}{2}\alpha} \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Hierbei ist angenommen, daß die ψ kugelsymmetrisch von den Koordinaten abhängen; wenn das nicht der Fall ist, so ist hier nur gleichsam eine Verdrehung der Spinvariabeln allein gemeint**). Wir sehen, daß (8) die sinngemäße Verallgemeinerung von (7) für eine zweidimensionale Darstellung ist, verbunden mit einem Drehimpuls $\frac{1}{2}$ (Analogon zu l). Wir erraten jetzt auch, wie die irreduziblen Darstellungen der Dimension $2s+1$ aussehen werden für halbzahlige s (sie kommen bei Systemen mit mehreren Spin-Elektronen vor).

$$({}^s b^a) = \begin{pmatrix} e^{is\alpha} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{i(s-1)\alpha} & & \vdots \\ & & \ddots & \\ 0 & \cdots & & e^{-is\alpha} \end{pmatrix} \tag{9}$$

$$s = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2} \ldots\ldots$$

Die Darstellungen von geradem Grad $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \ldots$ sind notwendig mit halbzahligen Drehimpulsen s verknüpft.

b) Die zweidimensionale Drehspiegelgruppe $\mathfrak{D}_2$. Sie kommt in Betracht bei allen Systemen, die um eine Achse frei drehbar und an einer Ebene durch diese Achse spiegelbar sind, also insbesondere bei den zweiatomigen Molekülen, oder (besser gesagt) Zweiatomesystemen. Hier läßt sich aus den Eigenfunktionen allgemein ein Faktor der Gestalt

$$\psi_{+\mu} = e^{+i\mu\varphi} \tag{10}$$

abseparieren, der die Abhängigkeit vom Azimut φ um die Kernverbindungslinie angibt. Die Eigenwerte hängen nur von μ ab, sind also, wenn $\mu \neq 0$ zweifach entartet*). Die Darstellungen sind zweireihig. Der Drehung um den Winkel α ist offenbar die Matrix

$$({}^\mu a^a) = \begin{pmatrix} e^{i\mu\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\mu\alpha} \end{pmatrix} \tag{11}$$

zugeordnet**). Bei Spiegelung geht $\psi_{+\mu}$ in $\psi_{-\mu}$ über, also ist

$$({}^\mu a^{Sp}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

μ ist der Drehimpuls um die Achse, Terme mit $\mu = 0, 1, 2$, bezeichnet man als Σ, Π, Δ-Terme. Ist $\mu = 0$, so gibt es zwei einreihige Darstellungen, die der Spiegelung die Matrix $(+1)$ und (-1) zuordnen, der Drehung ist die Matrix $(+1)$ zugeordnet. Wir unterscheiden diese beiden Arten von Termen durch Σ und Σ'.

c) Spiegelung an einer Ebene. Besteht das Molekül aus zwei gleichen Kernen, so läßt es noch die Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Kernverbindungslinie in der Mitte der Kerne zu. Es gibt die beiden Darstellungen $(+1)$ und (-1). Eigenfunktionen, die sich nach diesen Darstellungen transformieren nennt man bzw. in den Kernen symmetrisch und antisymmetrisch.

*) Die Darstellungen $l = 1, 3, 5, \ldots$ hängen eindeutig von den Drehwinkeln ab, $l = 2, 4, 6, \ldots$ zweideutig. Für die Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung kommen aber nur die eindeutigen in Frage, Litvz. [3]).

**) Spin und Koordinate sind, solange sie nicht durch magnetische Wechselwirkungen gekoppelt sind, voneinander ganz unabhängig. Man kann für sie z. B. verschiedene Koordinatensysteme benutzen.

*) Die Zweireihigkeit entspricht den beiden Drehsinnen um die Kernverbindungslinie.

**) Man beachte, daß der reinen Drehgruppe als Abelsche Gruppe nur eindimensionale Darstellungen zugeordnet sind. In der Tat wäre auch (11) ausreduziert, wenn die Spiegelung nicht existierte.

d) Permutationsgruppe (symmetrische Gruppe). Wesentlich schwieriger ist die Gruppe der Vertauschungen. Wir können hier nicht von den „bekannten Lösungen" der Schrödingergleichung ausgehen, da wir sie nur für zwei Partikel kennen.

Die Gruppe der Vertauschungen von n Partikeln besteht aus $n!$ Elementen. Jede Permutation läßt sich in bekannter Weise in Zykeln auflösen. Z. B. bedeutet (1, 3) (2, 5, 7) die Permutation, die 1 in 3, 3 in 1, 2 in 5 usw. überführt. Transformiert man eine Permutation P mit einer anderen Permutation S, $P' = S P S^{-1}$ (S^{-1} ist die inverse Permutation zu S), so besitzt P' die gleiche Zykelnzerlegung wie P, nur sind die Zahlen 1, 2, 3 ... durch die Zahlen ersetzt, die aus ihnen vermittels S hervorgehen. Man faßt alle Elemente, die aus einem festen Element durch Transformation hervorgehen, zu einer Klasse zusammen. Die Zahl der Klassen ist gleich der Zahl der Zerlegungen z von n in ganzzahlige Summanden, da zu jeder Art von Zykelnzerlegung eine Klasse gehört.

Jede Permutation P läßt sich aus Transpositionen zusammensetzen, z. B. ist (123) = (12) (13). Gehört dazu eine gerade Anzahl von Transpositionen, so heißt P gerade sonst ungerade.

Nach (3) sind die Charaktere einer Darstellung nur Klassenfunktionen, da sie sogar invariant gegenüber beliebigen S sind.

Wir stellen die für uns wichtigen Eigenschaften der irreduziblen Darstellungen ohne Beweis zusammen. Sind a und b zwei verschiedene irreduzible Darstellungen, so ist

$$\sum_P a_{ik}^{P}\, b_{lj}^{P^{-1}} = 0. \tag{I}$$

Die Summation ist über alle Elemente der Gruppe zu erstrecken. Ferner

$$\sum_P a_{ik}^{P}\, a_{lj}^{P^{-1}} = \frac{n!}{f}\,\delta_{ij}\,\delta_{kl}, \tag{II}$$

f ist der Grad der Darstellung (a^P).

Trivial ist die einreihige Darstellung (1). Für jede andere irreduzible Darstellung gilt deshalb nach (I)

$$\sum_P a_{ik}^{P} = 0. \tag{12}$$

Für § 5 ist die sogenannte reguläre Darstellung sehr wichtig. Da sie $n!$-Zeilen und Kolonnen besitzt, können wir die Zeilen mit den Elementen der Gruppe numerieren:

$$A_{R,S}^{P} = \delta_{R S^{-1} P^{-1}}, \tag{13}$$

($\delta_T = \begin{cases}1\\0\end{cases}$ je nachdem, ob T das Einheitselement E ist oder nicht), ist eine Darstellung. Sie ist reduzibel. Für ihre irreduziblen Bestandteile gelten die beiden Sätze:

Satz 2: in der regulären Darstellung ist jede irreduzible Darstellung so oft enthalten als ihr Grad beträgt *).

Satz 3: Die Zahl der irreduziblen Darstellungen, die in der regulären enthalten sind, ist gleich der Zahl der Klassen. Außer diesen gibt es keine irreduziblen Darstellungen. Man kann also jeder Zerlegung der Zahl n in ganzzahlige Summanden genau eine irreduzible Darstellung zuordnen.

*) Also ist $f_1^2 + f_2^2 + \cdots = n!$, wenn $f_1, f_2 \ldots$ die Grade aller verschiedenen irreduziblen Darstellungen sind.

§ 4. Zusammensetzung von Systemen. (Lit. [4–8]).

Die Berechnung der Wechselwirkung beliebiger Atome hat als Vorbedingung die Lösung der folgenden rein gruppentheoretischen Aufgabe: A und B seien zwei Systeme in je einem vorgegebenen Term. Diese beiden Systeme setze man zusammen zu einem gemeinsamen System — sei es nur gedanklich oder wirklich unter physikalischen Wechselwirkungen. Was für Terme entstehen dann für das zusammengesetzte System $A + B$?

Die Transformationsgruppe $\mathfrak{G}_{A+B}$, die $A + B$ zuläßt, wird eine andere sein, als die Transformationsgruppen $\mathfrak{G}_A$ und $\mathfrak{G}_B$ die A und B einzeln zulassen. A und B seien z. B. zwei frei drehbare Atome. Dann ist $\mathfrak{G}_A = \mathfrak{G}_B = \mathfrak{D}_3$ die dreidimensionale Drehgruppe. (§ 3). Dagegen läßt das Zweiatomesystem nur die Gruppe $\mathfrak{D}_2$ zu, es ist also $\mathfrak{G}_{A+B} = \mathfrak{D}_2 \cdot \mathfrak{D}_2$ ist eine Untergruppe von $\mathfrak{D}_3$. Wir schreiben $\mathfrak{D}_2 < \mathfrak{D}_3$ ($<$ bedeutet: „ist enthalten in"). Die Elemente von $\mathfrak{D}_2$ (Drehungen um die Kernverbindungslinie) seien α.

Die Eigenfunktionen von A seien $\psi_{l,m}$, die von B seien $\varphi_{l',m'}$. Sie transformieren sich gemäß $({}^{l}b)$ bzw. $({}^{l'}b)$, § 3, (7). Die Eigenfunktionen des Zweiatomesystems transformieren sich wie gewisse Linearkombinationen der Produkte $\psi_{l,m} \cdot \varphi_{l',m'}$, nämlich wie die Eigenfunktionen nullter Näherung. Die Produkte aber transformieren sich gemäß ${}^{l}b \times {}^{l'}b$, § 3 (5). Die Transformationseigenschaften der gesuchten Linearkombinationen erhält man, indem man das direkte Produkt ${}^{l}b^{\alpha} \times {}^{l'}b^{\alpha}$ als Darstellung von $\mathfrak{D}_2$ ausreduziert. Es ist praktisch, die Achse der Kugelfunktionen (z-Achse) in die Kernverbindungslinie zu legen. Dann sind die Elemente α Drehungen um die Z-Achse. Nach § 3 (5) und (7) ist das direkte Produkt eine Diagonalmatrix, deren Diagonalglieder alle $(2l+1)(2l'+1)$ Produkte der Diagonalglieder von ${}^{l}b$ und ${}^{l'}b$ bilden. Demnach ist ${}^{l}b^{\alpha} \times {}^{l'}b^{\alpha}$ schon als Darstellung von $\mathfrak{D}_2$ ausreduziert. Jedes Diagonalelement $e^{i\mu\alpha}$ gibt mit einem Diagonalelement $e^{-i\mu\alpha}$ eine Darstellung von ${}^{\mu}a^{\alpha}$ (§ 3 (11)), wenn $\mu \neq 0$. Außerdem jedes $\mu = 0$. Faßt man die Diagonalglieder in dieser Weise zusammen, so sieht man, daß die folgenden irreduziblen Darstellungen aufgereiht sind ($l \geqq l'$):

$$\mu = \begin{array}{rl} l+l',\ l+l'-1, \ldots\ldots & 1, 0, 0. \\ l+l'-1, \ldots\ldots & 1, 0, 0. \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ l,\ l-1, \ldots & 1, 0. \\ l-1, \ldots & 1. \\ \ldots\ldots & \\ l-l' \ldots & 1. \end{array} \tag{1}$$

Zu untersuchen wäre noch, welche von den Ter-

men $\mu = 0$ Σ bzw. Σ'-Terme sind. Wir gehen hierauf nicht ein.

Man kann die Zusammensetzungsregeln (1) anschaulich durch ein Vektormodell interpretieren. Man bilde alle richtungsgequantelten Vektorkomponenten von l auf die z-Achse. Sie sind $l, l-1, \ldots -l$. Diese addiere man zu den entsprechenden Komponenten von l'. Die Summe je zweier Komponenten ergibt ein μ, das ist der Drehimpuls um die Kernverbindungslinie. Z. B. entstehen so aus zwei P-Termen drei Σ, zwei Π, ein Δ Term

Auch der Aufbau der Quantenzahl l aus den Beiträgen der einzelnen Elektronen (Hundsches Aufbau-Prinzip) läßt sich nach dem gleichen Verfahren behandeln. Wir werden es noch öfter anwenden.

Die Lösung der entsprechenden Aufgabe für die Gruppe der Vertauschung ist schwieriger. Die Einschränkung des Pauli-Prinzips erlaubt uns aber, sie im wesentlichen auf die eben betrachtete Aufgabe zurückzuführen.

Zu diesem Zwecke müssen wir den Spin der Elektronen berücksichtigen, also die vollen Funktionen $\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$ betrachten (§ 1).

Gegenüber Vertauschungen der Argumente $1\ldots n$ genügen die f_a-Funktionen für jedes feste Wertesystem $\sigma_1\ldots\sigma_n$ der irreduziblen Darstellung (a^P). Betrachtet man nun eine weitere Permutation P', die nur die Spinvariabeln $\sigma_1\ldots\sigma_n$ vertauscht*), so transformieren sich die $\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$ bei festem i in sofort angebbarer Weise gemäß einer 2^n-reihigen Darstellung (B^P) die reduzibel ist. ($\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$ geht einfach in $\psi_{iP(\sigma_1\ldots\sigma_n)}$ über). Man kann sie durch Wahl geeigneter Linearkombinationen $\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$

$$\varphi_{i\nu} = \sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n} a^{\nu}_{\sigma_1\ldots\sigma_n}\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$$

für jedes feste i ausreduzieren. Hierbei möge etwa die irreduzible Darstellung (b^P) vorkommen und die ersten f_b-Zeilen und -Kolonnen füllen. Betrachtet man endlich diejenige Permutation P'', die die ganzen Rollen der Elektronen vertauscht, d. h. Spin und Koordinate, so transformieren sich die $\varphi_{i\nu}$ gemäß $a^P \times b^P$. Das Pauliprinzip verlangt gegenüber P'' Antisymmetrie. Man muß also weiter linear-kombinieren

$$\psi = \sum_{i,\nu} c_{i\nu}\varphi_{i\nu}, \tag{2}$$

so daß ψ antisymmetrisch ist, d. h.

$$P''\psi = \eta_P\psi,\quad \eta_P = \begin{cases} +1 \text{ wenn } P \text{ gerade} \\ -1 \quad\text{,,}\quad P \text{ ungerade} \end{cases}$$

*) P und P' sind an sich dieselben Permutationen, nur auf verschiedene Objekte angewandt.

Eine solche Linearkombination ψ läßt sich immer dann finden, wenn beim Ausreduzieren von $a^P \times b^P$ die einreihige Darstellung (η_P) vorkommt*). Man kann sich nach § 3 (I) und (II) ausrechnen, wann das der Fall ist. Es muß sein

$$(a^P) \text{ äquivalent } \eta_P b^P = {}^*b^P \tag{3}$$

oder was dasselbe ist $(^*a^P)$ äquivalent (b^P). Man kann ferner sehen, daß es dann auch nur ein solches ψ gibt. Die irreduzible Darstellung $(^*b^P)$ nennt man zu (b^P) reziprok.

In dem Beispiel von § 1 für zwei Elektronen ist B^P 4reihig. Die Reduktion von B^P liefert: Die Darstellung $b^P = (1)$ dreimal (die drei symmetrischen Spinfunktionen $\alpha(1)\cdot\alpha(2), \ldots$ usw.) und die Darstellung $(b^P) = (\eta_P)$ einmal (die antisymmetrische Spinfunktion $\alpha(1)\ \beta(2) - \alpha(2)\ \beta(1)$). Zu jeder Darstellung (b^P) gab es dort eine Darstellung $(a^P) = (^*b^P)$ für die allein von den Koordinaten abhängige ψ-Funktion. Für $(b^P) = 1$ transformiert sich ψ_2 nach $(a^P) = (\eta_P)$ und gibt drei antisymmetrische Funktionen. Für $(b^P) = (\eta_P)$ transformiert sich ψ_1 nach $(a^P) = (1)$ und gibt eine antisymmetrische Funktion.

Ist (a^P) eine irreduzible Darstellung, nach der sich die Lösungen der gewöhnlichen Schrödingergleichung transformieren, so entsprechen diese einem in der Natur vorkommenden Zustand, wenn $a^{*P} = b^P$ in B^P enthalten ist. Die Frage ist nur noch, welche irreduziblen Darstellungen (b^P) das sind. Um dies zu entscheiden, untersuchen wir, wie sich die 2^n-Funktionen $\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$ (i fest) bei Drehungen transformieren.

Nach § 3 transformieren sich die Eigenfunktionen ψ_α, ψ_β für ein Elektron bei Verdrehung der Spinvariabeln allein gemäß $\left(^{\frac{1}{2}}b^\alpha\right)$.

Die 2^n-Funktionen $\psi_{i\sigma_1\ldots\sigma_n}$ transformieren sich dann gemäß dem direkten Produkt (n-Faktoren)

$$B^\alpha = {}^{\frac{1}{2}}b^\alpha \times {}^{\frac{1}{2}}b^\alpha \times \cdots \times {}^{\frac{1}{2}}b^\alpha, \tag{4}$$

Für eine Drehung um die z-Achse ist (4) eine Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente aus je n-Faktoren $e^{i\frac{1}{2}\alpha}$ oder $e^{-i\frac{1}{2}\alpha}$ bestehen. Es liegt nahe, solche Linearkombinationen der 2^n-Funktionen zu bilden, die (B^α) ausreduzieren. Dabei möge $(^sb^\alpha)$ p_s-mal vorkommen. Werden dies dieselben Linearkombinationen sein, die (B^P) ausreduzieren? Wir behaupten ja — in gewissem Sinn.

Zwei Linearkombinationen, die zu verschiedenen s gehören, werden zu verschiedenen Eigenwerten gehören und können sich auch bei Vertauschungen nicht „vermischen". Vermischen werden sich höchstens die p_s $(2s+1)$ Linearkombinationen von gegebenem s. Sie werden Vertauschungen gegenüber einer Darstellung $(^sb^P)$ gehorchen. Man kann sogar zeigen (weil B^P mit B^α vertauschbar ist), daß $(^sb^P)$ p_s-reihig ist

*) (η_P) ist eine Darstellung, weil eine gerade Permutation mit einer ungeraden multipliziert, stets ungerade ist, usw.

und $2s+1$ mal vorkommt (die Rollen von p_s und $2s+1$ sind vertauscht). Daß $({}^sb^P)$ irreduzibel ist, wäre noch zu beweisen. Dies möge aber der Leser hier glauben.

Jeder irreduziblen Darstellung $({}^sb^P)$, die in B^P enthalten ist und somit jedem in der Natur vorkommenden Term läßt sich also eine Quantenzahl s zuschreiben*). Die $p_s(2s+1)$ Funktionen liefern nach (2) und (3) $2s+1$ antisymmetrische, also in der Natur vorkommende Zustände, die zum selben Energiewert gehören. $2s+1$ heißt die Multiplizität des Terms. Die Bezeichnung ist folgendermaßen: z. B. ${}^3P$ = Triplett-P-Term, d. h. $s=1$, $2s+1=3$, $l=1$.

In dem Beispiel § 1 für zwei Elektronen sind in der vierreihigen Darstellung B^a enthalten: $({}^1b^a)$ (dreireihig) einmal und $({}^0b^a)$ (einreihig) einmal. Zu $({}^1b^a)$ gehören die drei symmetrischen Spinfunktionen, $\alpha(1)\,\alpha(2), \ldots$ usw. zu $({}^0b^a)$ die antisymmetrische Spinfunktion $\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)$.

Diese $2s+1$fache Entartung wird erst aufgehoben, wenn die räumliche freie Drehbarkeit des Spins verletzt wird, d. h. durch ein Magnetfeld. In einem 2-Atomesystem bleibt sie noch erhalten, wenn man von den sehr kleinen magnetischen Wirkungen absieht (Gegensatz zu l!).

Wir haben jetzt nur noch die in (B^a) enthaltenen $({}^sb^a)$ zu bestimmen. Nach (4) kennen wir B^a und nach § 3, (9) $({}^sb^a)$. Eine unschwere Rechnung liefert: es kommen alle diejenigen $({}^sb^a)$ vor, für die

$$n - 2s \text{ gerade und } 2s \leqq n \tag{5}$$

ist (die Häufigkeit p_s interessiert uns hier nicht). Man mache sich klar, daß dieses Resultat äquivalent ist mit der Vektorzusammensetzung von n relativ zueinander richtungsgequantelten Vektoren der Länge $1/2$. s ist der Gesamtspinimpuls, analog dem Bahnimpuls l. s ist halb- bzw. ganzzahlig, wenn die Zahl der Elektronen ungerade bzw. gerade ist.

Nun ist auch klar, wie sich zwei Atome mit den Spinvektoren s_1 und s_2 zusammensetzen. Das Zweiatomesystem transformiert sich gemäß ${}^{s_1}b^a \times {}^{s_2}b^a$. Dies muß als Darstellung von $\mathfrak{D}_3$ ausreduziert werden (der Spin bleibt räumlich drehbar!). Man erhält das Vektormodell für den Gesamtspin s

$$s = s_1 + s_2,\; s_1 + s_2 - 1, \cdots |s_1 - s_2| \tag{6}$$

Aus einem Triplet $s=1$ und einem Dublet $s=\frac{1}{2}$ z. B. entstehen ein Quartett $s=\frac{3}{2}$ und ein Dublet $s=\frac{1}{2}$. (1) und (6) geben die Zusammensetzungsregeln an.

Wir verzichten darauf, zu entscheiden, welche von diesen Termen für gleiche Kerne in diesen symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind.

*) Um den Zusammenhang mit der früheren Literatur und zu § 3 zu haben, sei bemerkt: Der Darstellung $({}^sa^P)$ gehört die Zerlegung $n = 2 + 2 + \ldots + 2 + 1 + \ldots + 1$ ($2s$ Einser) zu der Darstellung $({}^{s*}a^P) = ({}^sb^P)$ die Zerlegung

$$n = \left(\frac{n}{2} - s\right) + \left(\frac{n}{2} + s\right).$$

§ 5. Störungstheorie (Lit. [9–15]).

Wir betrachten zuerst das gewöhnliche n-Körperproblem, indem wir die Wechselwirkung der Elektronen als Störung auffassen. Dann ist das ungestörte Problem $n!$fach entartet; weitere Entartungen (z. B. Richtungsentartung) sollen nicht vorkommen. Die Eigenfunktionen lauten

$$\begin{aligned} \varphi_E &= u_1(1)\,u_2(2)\ldots u_n(n), \\ P_2\varphi_E &= \varphi_{P_2}, \;\ldots\; P_{n!}\varphi_E = \varphi_{P_{n!}} \end{aligned} \tag{1}$$

wobei $E, P_2 \ldots P_{n!}$ die $n!$ Permutationen der n Argumente sind, die Indizes $1 \ldots n$ bezeichnen die n-Eigenschwingungen, auf die die n Elektronen verteilt sind (n Quantenzellen). Wir wollen sie zunächst als verschieden annehmen.

Die Störungstheorie führt auf Integrale

$$J_{R,S} = \int H_S \varphi_S \overline{\varphi_R} = \int H_E \varphi_E \overline{\varphi_{RS^{-1}}} = J_{RS^{-1}}. \tag{2}$$

Dabei haben wir die Störungsfunktionen H noch mit einem Index R versehen, weil gerade bei unserer Art der Störungstheorie H von R abhängt (siehe § 1). Die Störung der Funktionen (1) wird durch ein $n!$-reihiges Säkularproblem gegeben. In der R-ten Zeile und S-ten Kolonne der Determinante steht $J_{RS^{-1}}$, in der Diagonale $J_E - \varepsilon$. Man kann dieses Säkularproblem mit Hilfe der in § 3 (13) definierten regulären Darstellung $A^P_{R,S} = \delta_{RS^{-1}P^{-1}}$ auch so schreiben

$$\left| \sum_P A^P_{R,S}(J_P - \varepsilon\delta_P) \right| = 0, \tag{3}$$

die Wurzeln von (3) sind gegenüber einer Transformation der Matrix $A^P_{R,S}$ unempfindlich. Wir können sie insbesondere vollständig ausreduzieren. Damit ist aber (3) in die irreduziblen Bestandteile zerfällt*):

$$\left| \sum_P {}^s a^P_{ik}(J_P - {}^s\varepsilon\,\delta_P) \right| = 0. \tag{4}$$

${}^s a^P_{ik}$ ist eine irreduzible f-reihige Darstellung der symmetrischen Gruppe. Jede Darstellung kommt nach § 3 Satz 2 f-mal vor, d. h. jede Wurzel von (4) ist f-fach und man kann leicht sehen, daß sie gerade zu den f Eigenfunktionen gehört, die sich gemäß der irreduziblen Darstellung ${}^s a^P_{ik}$ transformieren.

Von Interesse ist die Summe aller Wurzeln ${}^s\varepsilon$

*) Statt δ_P kann man auch δ_{ik} schreiben, weil $a^E_{ik} = \delta_{ik}$.

von (4). Nach § 3 ist

$$\sum {}^s\varepsilon = \sum_P {}^s\chi_P J_P. \qquad (5)$$

Auch die Summe der Quadrate $\Sigma\,\varepsilon^2$ läßt sich durch die Charaktere ausdrücken. Die ${}^s\varepsilon^2$ sind die Eigenwerte der Matrix

$$\Big(\sum_P a_{ik}^P J_P\Big)^2 = \sum_{P,Q,l} a_{il}^P J_P a_{lk}^Q J_Q = \sum_{P,Q} a_{ik}^{PQ} J_P J_Q$$

und es wird

$$\sum {}^s\varepsilon^2 = \sum_{P,Q} {}^s\chi_{PQ} J_P J_Q. \qquad (6)$$

Wir denken uns nun, wir haben eine Reihe von Atomen mit $n_1, n_2 \ldots$ Elektronen. Das erste Atom sei in einem Zustand $u_i\,(1 \ldots n_1)$, wobei die f_1 Funktionen u sich gemäß der irreduziblen Darstellung $({}^{s_1}b^{\gamma_1})$ der Gruppe $\mathfrak{g}_{n_1}$ mit $n_1!$ Elementen transformieren. γ_1 sei ein Element dieser Gruppe. Entsprechend seien die andern Atome durch $u'_\lambda\,(n_1 + 1, \ldots n_1 + n_2)$ mit der Darstellung $({}^{s_2}b^{\gamma_2})$ etc. beschrieben.

Die Gruppe der Vertauschungen aller n Partikeln wollen wir $\mathfrak{G}$ nennen. Sie besitzt eine Untergruppe $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_{n_1, n_2} \ldots$, die nur die Vertauschungen der Partikeln des ersten Atoms unter sich, des zweiten Atoms unter sich usw. enthält. $\mathfrak{g}$ ist das direkte Produkt $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_{n_1} \times \mathfrak{g}_{n_2} \times \ldots$. Man kann $\mathfrak{G}$ nach Nebengruppen zerlegen:

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{g} + \mathfrak{g}X_2 + \cdots \mathfrak{g}X_\alpha \qquad \alpha = \frac{n!}{n_1!\,n_2!\cdots} \qquad (7)$$

$X_2 \ldots X_\alpha$ sind Elemente aus $\mathfrak{G}$. Die Zerlegung (7) ist eindeutig, die X sind nur bis auf einen Faktor $\gamma = \gamma_1 \times \gamma_2 \times \ldots$ (Element aus $\mathfrak{g}$) von rechts her bestimmt.

Für das Gesamtsystem sind die

$$g = \frac{n!}{n_1!\,n_2!\ldots} f_1 f_2 \ldots \qquad n = n_1 + n_2 + \cdots \qquad (8)$$

Produkte $u_i u'_\lambda \ldots$ asymptotische Eigenfunktionen bei großen Entfernungen. Sie transformieren sich gemäß $b^\gamma = {}^{s_1}b^{\gamma_1} \times {}^{s_2}b^{\gamma_2} \times \ldots$ Man würde dementsprechend ein Säkularproblem vom Grade g erhalten. Es ist aber praktisch, dieses auf ein $n!$-reihiges „aufzublasen", indem wir als Eigenfunktionen wählen: $\varphi_E = u_1 u'_1 u''_1 \ldots$, sowie alle, die daraus durch die $n!$ Permutationen aller n Elektronen entstehen. Diese $n!$ Funktionen sind natürlich linear abhängig, da es nach (8) nur g linear unabhängige gibt. Entsprechend sind auch die Integrale J_P, die wir erhalten, linear abhängig voneinander. Von der Säkulargleichung (3) ist jetzt nicht allein ihr Verschwinden, sondern auch das Verschwinden aller g-reihigen Unterdeterminanten zu verlangen.

Man erhält genau wie vorhin die Determinanten (3) und (4). Nur steht statt δ_P die Größe

$$\Delta_P = \int \varphi_E \varphi_P \qquad (2a)$$

die nicht verschwinden muß, wenn $P \neq E$. Damit ist auch zugleich einer evtl. Quasiorthogonalität im Sinn von § 1 (6a) Rechnung getragen.

Von (4) sollen gewisse Unterdeterminanten verschwinden, die wir bestimmen müssen. Es ist nach (7)

$$\sum_{P=E}^{P_{n!}} {}^s a_{ik}^P (J_P - \varepsilon \Delta_P)$$
$$= \sum_{X,\gamma l} \sum {}^s a_{il}^X\, {}^s a_{lk}^\gamma (J_{X\gamma} - \varepsilon \Delta_{X\gamma}). \qquad (9)$$

Nun ist die Matrix $({}^s a_{ik}^\gamma)$ eine Darstellung der Untergruppe $\mathfrak{g}$. Wir dürfen annehmen, sie sei als solche vollständig ausreduziert. Dann ist ${}^s a_{ik}^\gamma$ entweder Null oder ein Element aus einer irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{g}$.

Die Integrale $J_{X\gamma}$ und $\Delta_{X\gamma}$ haben nach (2) und (2a) die gleichen Transformationseigenschaften wie die Funktionen $\gamma\, u\, u' \ldots$ Bei der Summation (9) erhält man also Faktoren

$$\sum_\gamma a_{lk}^\gamma b_{jm}^\gamma, \qquad (10)$$

diese verschwinden nach § 3 I und II, außer wenn (a^γ) äquivalent (b^γ). Unser Resultat ist also:

1. Die Säkulargleichung (4) besteht nur aus Nullen, wenn die Darstellung $({}^s a^\gamma)$ (Darstellung für das Gesamtsystem) als Darstellung der Untergruppe $\mathfrak{g}$ nicht die irreduzible Darstellung (b^γ) enthält, nach der sich die ursprünglichen Eigenfunktionen $u_i u'_\lambda \ldots$ der Atome transformieren. Dies ist klar; denn die $({}^s a^\gamma)$, welche (b^γ) als irreduziblen Bestandteil enthalten, sind einfach die möglichen Darstellungen, die man durch Zusammensetzung der Atome mit den Spinimpulsen $s_1, s_2 \ldots$ und den Darstellungen $({}^{s_1}b^{\gamma_1})$, $({}^{s_2}b^{\gamma_2})$ erhält. Für 2 Atome wurde darüber im vorigen § 4 (6) ausführlich gesprochen.

2. Wenn die Darstellung $b^\gamma = {}^{s_1}b^{\gamma_1} \times {}^{s_2}b^{\gamma_2} \times \ldots$ — sie ist $f_1 f_2 \ldots$-reihig — beim Ausreduzieren von $({}^s a^\gamma)$ p-mal vorkommt (etwa in den ersten $p.f_1 f_2 \ldots$ Zeilen), so füllt die Matrix (4) nur die ersten $p.f_1 f_2 \ldots$-Zeilen. Die übrigen Zeilen und Kolonnen sind mit Nullen besetzt. Wir dürfen also schreiben

$$\left| \sum_{P=E}^{P_{n!}} {}^s a_{\iota\varkappa}^P (J_P - \varepsilon \Delta_P) \right| = 0, \qquad (11)$$

wo ${}^s a_{\iota\varkappa}^P$ die Matrix ist, die man aus ${}^s a_{ik}^P$ erhält, wenn man das Stück der $p.f_1 f_2 \ldots$ ersten Zeilen und Kolonnen herausschneidet. Man kann

zeigen, daß der Rang von (11) p ist; es fließen aus (11) also p verschiedene Wurzeln. Wie spezialisieren (11) nach zwei Richtungen.

1) Alle Atome seien antisymmetrisch: $\gamma_1 u(1 \ldots n_1) = \eta_\gamma u$ usw. $(f_1 = f_2 = \ldots = 1)$. Dann ist

$$J_{X\gamma} = \eta_\gamma J_X, \qquad {}^s a^\gamma_{\iota\varkappa} = \delta_{\iota\varkappa} \eta_\gamma. \tag{12}$$

Wenn man keine Rücksicht darauf nimmt, daß die Eigenfunktionen verschiedener Atome nicht streng, sondern nur quasi orthogonal sind, darf man setzen

$$\Delta_{X\gamma} = \eta_\gamma \delta_X. \tag{13}$$

Dann aber läßt sich nach (4), (9) und (11) die Summe der Wurzeln sofort angeben (wir fügen noch die Diagonalglieder $\sum a^P_{ii} J_P$, die $= 0$ sind, hinzu)

$$n_1!\, n_2! \cdots \sum {}^s\varepsilon = \sum_P {}^s\chi_P J_P = \sum_{X,\gamma} {}^s\chi_{X\gamma} \eta_\gamma J_X = \sum_{X,\gamma} {}^{s*}\chi_{X\gamma} \eta_X J_X. \tag{14}$$

Analog wie oben findet man auch

$$(n_1!\, n_2! \cdots)^2 \sum {}^s\varepsilon^2 = \sum_{P,Q} {}^s\chi_{PQ} J_P J_Q = \sum_{X,X',\gamma,\gamma'} {}^{s*}\chi_{X\gamma X'\gamma'} J_X J_{X'} \eta_X \eta_{X'}. \tag{15}$$

Für die Zahl p der Wurzeln ${}^s\varepsilon$ von (11) gibt eine ebenso einfache Überlegung

$$n_1!\, n_2! \cdots p = \sum_\gamma {}^{s*}\chi_\gamma.$$

2) Es seien nur zwei Atome in Wechselwirkung. In § 4 wurde gezeigt, daß aus zwei Atomen mit gegebenen Spinimpulsen s_1 und s_2 nur höchstens ein einziger Term mit gegebenem s entsteht, (§ 4 (6)) ($p = 1$, Rang von (11) gleich 1). Also kann (11) nur eine Wurzel ${}^s\varepsilon$ haben. (11) ist Diagonalmatrix

$$\sum_P {}^s a^P_{\iota\iota} J_P = {}^s\varepsilon \sum_P {}^s a^P_{\iota\iota} \Delta_P. \tag{16}$$

Summiert man über alle ι, so wird nach dem bei (11) gesagten

$${}^s\varepsilon = \frac{\sum {}^s\chi_P J_P}{\sum {}^s\chi_P \Delta_P} \tag{17}$$

§ 6. Theorie der Spinvalenz (Lit.[11], [16]).

Die Störungstheorie des vorigen Paragraphen läßt sich für die Valenztheorie leicht fruchtbar machen. Beschränken wir uns auf einen möglichst einfachen Fall: ein Atom mit n freien Leuchtelektronen komme in Wechselwirkung mit einem Atom mit m freien Leuchtelektronen ($n \geq m$). Das letztere Atom kann man wohl auch durch m einwertige Atome ersetzen. Die beiden Eigenfunktionen der Atome u_a $(1 \ldots n)$ und u_b $(n+1 \ldots m)$ seien jeweils antisymmetrisch in den Elektronen, also $\gamma u = \eta_\gamma u$. Irgendwelche weiteren Entartungen außer der Austauschentartung seien, wie schon in § 5 vorausgesetzt, nicht vorhanden.

In der Terminologie der Spinsymbolik heißt das, daß die n Spinvektoren des ersten Atoms unter sich parallel stehen, desgleichen die m Vektoren des zweiten Atoms. In Analogie zu § 1 werden wir erwarten, daß wir dann Molekülbildung erhalten, wenn die m Vektoren des zweiten Atoms die umgekehrte Richtung haben wie die des ersten.

Wir können entweder § 5 (14) für zwei Atome spezialisieren, oder, was bequemer ist, § 5 (16) für zwei antisymmetrische Atome. Wegen § 5 (12) und (13) wird (wir lassen die Quasiorthogonalität also außer Acht, dann ist

$$\sum_P {}^s a^P_{\iota\iota} \Delta_P = \sum_\gamma {}^s a^\gamma_{\iota\iota} \eta_\gamma = n!\, m!)$$
$$n!\, m!\, {}^s\varepsilon = \sum_{X,\gamma} {}^s a^{X\gamma}_{\iota\iota} J_{X\gamma} = \sum_{X,\gamma} {}^{s*} a^{X\gamma}_{\iota\iota} J_X \eta_X \tag{1}$$

Für ${}^{s*}a^{X\gamma}_{\iota\iota}$ können wir nach § 5 (12) schreiben

$${}^{s*}a^{X\gamma}_{\iota\iota} = \sum_\lambda {}^{s*}a^X_{\iota\lambda}\, {}^{s*}a^\gamma_{\lambda\iota} = {}^{s*}a^X_{\iota\iota},$$
$$\eta_X\, {}^{s*}a^X_{\iota\iota} = {}^s a^X_{\iota\iota}$$

Also schließlich:

$$n!\, m!\, {}^s\varepsilon = \sum_X {}^s a^X_{\iota\iota} J_X \tag{2}$$

Die in J_X vorkommende Störungsfunktion H besteht aus additiven Gliedern, von denen jedes nur höchstens zwei Partikeln enthält. Wären die Eigenfunktionen streng orthogonal, so wären nur diejenigen J_X von Null verschieden, bei denen X ein einfacher Austausch von zwei Elektronen ist (oder wenn $X = E$). Da sie fast orthogonal sind, so werden die übrigen J_X wenigstens klein sein, und wir werden sie genau so wie Δ_X vernachlässigen. Die Summe $\sum_X$ ist also nur über $n \cdot m$ verschiedene X zu erstrecken, nämlich über jeden Austausch zwischen je einer der n einfach besetzten Quantenzellen des einen Atoms mit einer der m Zellen des anderen Atoms. Es bleibt noch ${}^s a^X_{\iota\iota}$ für einen einfachen Austausch zu berechnen.

S seien die Elemente von $\mathfrak{G}$. Dann ist $\sum SXS^{-1}$ mit allen Elementen der Gruppe $\mathfrak{G}$ vertauschbar:

$$\sum_S RSXS^{-1} = \sum_S (RS) X (RS)^{-1} R = \sum_S SXS^{-1} R$$

Es muß also nach Satz 1, § 3 $\sum {}^s a_{ik}^{SXS^{-1}} = cE$ ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein und folglich

$$\sum_S {}^s a_{ii}^{SXS^{-1}} = c$$

Von dieser Gleichung bilden wir die Spur:

$$\sum_{S,i} {}^s a_{ii}^{SXS^{-1}} = f_s c = \sum_S {}^s\chi_{SXS^{-1}}$$
$$= (n+m)!\, {}^s\chi_X$$

Also für einen einfachen Austausch $X = (12)$

$$\sum_S a_{ii}^{SXS^{-1}} = \frac{(n+m)!}{f_s}\, {}^s\chi_{(12)}$$

In der $\sum\limits_S$ kommen alle $\binom{n+m}{2}$ Austausche von zwei Elektronen (wir nennen sie T) $\dfrac{(n+m)!}{\binom{n+m}{2}}$ mal vor. Erstreckt man die Summe über jeden Austausch T nur einmal, so ist

$$\sum_T a_{ii}^T = \frac{1}{f_s}\binom{n+m}{2}\, {}^s\chi_{(12)}\,.$$

Von diesen Vertauschungen T sind $\binom{n}{2} + \binom{m}{2}$ Vertauschungen innerhalb der Atome (Elemente γ aus $\mathfrak{g}$), die übrigen sind die $n \cdot m$ Austausche X zwischen den Atomen. Nun gilt nach § 5 (12) für die Vertauschungen innerhalb des Atoms ${}^s a_{ii}^{\gamma} = -1$. Da die Vertauschungen zwischen den Atomen alle gleichwertig sind, muß aus Symmetriegründen

$$ {}^s a_{ii}^X = \frac{1}{nm}\left[\frac{1}{f_s}\binom{n+m}{2}\, {}^s\chi_{(12)} + \binom{n}{2} + \binom{m}{2}\right]. \quad (3)$$

Formel (2) und (3) gibt uns die Wechselwirkungsenergie der Atome für jedes s an, und zwar kommen nur noch vor die einfachen Charaktere ${}^s\chi_{(12)}$. Hätten wir § 5 (17) benutzt, so hätten wir alle Charaktere gebraucht. Diese Charaktere sind von Frobenius berechnet, Schur hat eine allgemeine Methode zu ihrer Berechnung angegeben und schließlich hat Dirac einen sehr einfachen Weg gefunden zur Berechnung gerade derjenigen Charaktere, die für uns in Betracht kommen (vgl. den Anhang zu diesem Paragraphen). Nach (4) dieses Anhangs wird aus (3)

$$ {}^s\varepsilon = J_E + \left[\frac{n+m}{2} + \left(\frac{n-m}{2}\right)^2 - s^2 - s\right]\frac{\Sigma J_X}{nm} \quad (4)$$
$$ = J_E + kJ, \quad (2s = n+m \cdot\cdot\, n-m).$$

Insbesondere erhält man für den kleinsten Wert von $s = \dfrac{n-m}{2}$

$$ {}^{\frac{n-m}{2}}\varepsilon = J_E + mJ \qquad J = \frac{\Sigma J_X}{nm}. \quad (5)$$

Die Integrale J_X sind von ähnlichem Bau wie beim Wasserstoffmolekül, da wir uns auf S Terme beschränkt haben. Es ist deshalb wohl nicht sehr gewagt, wenn wir annehmen, J_X sei der Größenordnung und dem Vorzeichen nach gleich jenen Integralen*). Für die Molekülbildung ist dann der Faktor vor dem Austauschintegral entscheidend und man sieht aus (5), daß zwischen den beiden Atomen Molekülbildung möglich ist. Für große s wird der Faktor von J kleiner, schließlich negativ bis zu $-nm$, hier ist Molekülbildung sicher ausgeschlossen.

Dieses Resultat ist völlig äquivalent mit der Elektronenpaartheorie von Lewis. Von den $n+m$-Elektronen haben sich, wenn $s = (n-m)$ ist, m Paare mit antiparalleler Spinrichtung gebildet. Pro Paar wirkt eine Austauschenergie J und wir können (5) als den unmittelbaren Ausdruck dafür ansehen, daß zwischen den Atomen eine m-fache Bindung herrscht. Die Zahl der antisymmetrisch verbundenen Elektronen n eines Atoms ist seine Wertigkeit. Der tiefste Molekülzustand ist der kleinster Multiplizität, d. h. $s = \dfrac{n-m}{2}$, für gesättigte Moleküle $n = m$ der Singlettzustand.

Die Rechnung läßt sich auch leicht durchführen, wenn außer den freien antisymmetrisch gebundenen Elektronen noch abgeschlossene Schalen („Paare") da sind. Es ist am bequemsten, diese als eigene „Atome" zu betrachten. Die Zahl der Terme wird durch die Anwesenheit der Paare nicht verändert, § 4 (6) gilt noch. Es gibt dreierlei Austausche: 1. Zwischen alleinstehenden Elektronen, oder einfach besetzten Zellen, X; 2. zwischen einem Paar (doppelt besetzter Zelle) und einem alleinstehenden Elektron Y; 3. zwischen 2 Paaren Z. Die Ausrechnung von § 5 (17) ergibt für diesen Fall

$$ {}^s\varepsilon = J_E + \underbrace{kJ}_{\substack{\text{all.st.El.}-\\ \text{all.st.El.}}} - \underbrace{\Sigma J_Y}_{\substack{\text{all.st.El.}-\\ \text{Paar}}} - 2\underbrace{\Sigma J_Z}_{\substack{\text{Paar}-\\ \text{Paar.}}} \quad (6)$$

wobei k die in (4) vorkommende Abkürzung ist. Elektronenpaare wirken demnach abstoßend. Nun sind sie aber meist viel fester gebunden als die Leuchtelektronen. Ihr abstoßender Einfluß wird die Bindungsstärke zwar vermindern, aber nicht aufheben.

*) Alle bisherigen Rechnungen bestätigen diese Annahme.

Anhang zu § 6. Berechnung der Gruppencharaktere.

Nach der Methode von I. Schur lassen sich die für uns interessanten Gruppencharaktere in der folgenden Weise berechnen. Es sei ${}^{s}\chi_{a_1 a_2 \ldots}$ der Charakter für diejenige Permutationsklasse, die aus a_1 Zyklen mit einer Ziffer a_2-Zyklen mit 2 Ziffern usw. besteht und s das Gesamtspinmoment, so bilde man die Charakteristik für die reziproken Charaktere mit irgend welchen Variablen $x_1, x_2 \ldots$

$$\Phi^{*}_{s} = \sum_{a} \frac{{}^{s^*}\chi\, a_1 a_2 \ldots}{a_1!\, a_2! \ldots} x_1^{a_1} x_2^{a_2} \ldots \qquad (1)$$

$$(a_1 + 2a_2 + \ldots + n a_n = n),$$

ferner die Funktionen

$$p_\nu = \sum_{a} \frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2} \ldots}{a_1!\, a_2! \ldots} \qquad (a_1 + 2a_2 + \ldots + \nu a_\nu = \nu). \qquad (2)$$

Dann ist

$$\Phi^{*}_{s} = p_{\frac{n}{2}+s} \cdot p_{\frac{n}{2}-s} - p_{\frac{n}{2}+s+1} \cdot p_{\frac{n}{2}-s-1} \qquad (3)$$

durch Koeffizientenvergleich von (3) und (1) folgen die Charaktere, z. B. für die einfachen Klassen

$${}^{s}\chi_E = {}^{s^*}\chi_E = f_{s^*} = \frac{n!\,(2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)!\,\left(\frac{n}{2}+s+1\right)!}$$

$$-{}^{s}\chi_{(12)} = {}^{s^*}\chi_{(12)}$$

$$= \frac{(n-2)!\,2\,(2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)!\,\left(\frac{n}{2}+s+1\right)!}\left(s^2+s+\frac{n^2}{4}-n\right) \qquad (4)$$

Es ist häufig praktisch, die Summe von Charakteren zu bilden, die zu einer Untergruppe $\mathfrak{g}_{n_1 n_2 \ldots}$ gehören. Bezeichnen wir

$$\frac{1}{n_1!\, n_2! \ldots} \sum_{\gamma} {}^{s}\chi_\gamma = \varphi_{n_1 n_2 \ldots} \qquad (5)$$

so ist mit neuen Variabeln $\omega_1, \omega_2 \ldots$

$$\Phi^{*}_{s} = \sum \varphi_{n_1 n_2 \ldots}\, \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots \qquad (n_1 + n_2 + \ldots = n)$$

$$p_\nu = \sum \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots \qquad (n_1 + n_2 \ldots = \nu). \qquad (6)$$

Mit Hilfe dieser Größen wurden z. B. § 5 (14) und (15) für das Beispiel von § 11 ausgewertet. Eine sehr einfache Ableitung der Charaktere ${}^{s}\chi_{(12)}$ hat aus physikalischen Überlegungen heraus P. A. M. Dirac gegeben. Wir können hier nicht näher darauf eingehen (Lit. 14). Ferner hat F. Bloch*) vor kurzem eine sehr schöne und einfache Ableitung der Mittelwertformel § 6 (5) und Anhang (4) gegeben, die keinen expliziten Gebrauch der Gruppentheorie macht. Ich habe noch nicht sehen können, ob seine Methode sich auch für die Wechselwirkung beliebiger Atome ebenso einfach anwenden läßt. Leider war das Manuskript zu diesem Bericht beim Erscheinen seiner Arbeit schon zu weit fertiggestellt, um sie gebührend zu berücksichtigen.

§ 7. Bindung angeregter Atome (Lit. 17), 18)).

In den bisherigen Paragraphen wurde die Voraussetzung gemacht, daß außer der Austauschentartung keine weitere Entartung vorliegt. Das bedeutet eine Beschränkung auf Atome in S-Zuständen und es bedeutet noch eine weitere Beschränkung, wenn die beiden Atome gleich sind. Sobald sich diese in verschiedenen Zuständen befinden, besteht noch eine Resonanzentartung, indem bald das eine, bald das andere Atom im tieferen Zustand sein kann. Ihren Einfluß auf die Verhaltungsweisen der Atome wollen wir in diesem Paragraphen, den Einfluß der Richtungsentartung im nächsten Paragraphen studieren. Wir werden sehen, daß eines der Hauptresultate von § 6, daß nämlich Molekülbildung für die Terme kleinster Multiplizität eintritt, nicht mehr gültig bleibt.

Wir beschränken uns auf den einfachsten Fall: Ein H-Atom im Grundzustand und ein H-Atom auf der ersten Anregungsstufe mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ und der Azimutalquantenzahl $l = O$. Wir lassen die zufällige Entartung der Azimutalquantenzahl l beim Wasserstoff für den Augenblick außer acht.

Die Eigenfunktionen seien für den Grundzustand u, für den angeregten Zustand u'. Es gibt im ganzen vier Eigenfunktionen

$$\begin{array}{ll} u_a(1)\, u'_b(2), & u_a(2)\, u'_b(1), \\ u'_a(1)\, u_b(2), & u'_a(2)\, u_b(1), \end{array} \qquad (1)$$

die für große Entfernungen alle zu dem Eigenwert $E_0 + E'_0$ gehören. Die Störungstheorie würde ein vierreihiges Säkularproblem geben, das aber sofort durch Wahl geeigneter Linearkombinationen von (1) vollständig reduziert werden kann. Diese Linearkombinationen sind, abgesehen von Normierungsfaktoren

Kern	Elektron		
sym	sym	$u_a(1)\, u'_b(2) + u_a(2)\, u'_b(1) + u'_a(2)\, u_b(1) + u'_a(1)\, u_b(2)$	(2a)
antis	sym	,, + ,, — ,, — ,,	(2b)
sym	antis	,, — ,, + ,, — ,,	(2c)
antis	antis	,, — ,, — ,, + ,,	(2d)

Sie sind paarweise bei Vertauschung der Elektronen symmetrisch ($^1\Sigma$) und antisymmetrisch ($^3\Sigma$) und paarweise bei Vertauschung der Kerne a und b symmetrisch und antisymmetrisch. Die vier Störungsenergien ergeben sich aus (2) unmittelbar zu

$$\varepsilon_{ss} = J_E + J_X + J' + J'_X \qquad (3a)$$

$$\varepsilon_{as} = J_E + J_X - J' - J'_X \qquad (3b)$$

$$\varepsilon_{sa} = J_E - J_X - J' + J'_X \qquad (3c)$$

$$\varepsilon_{aa} = J_E - J_X + J' - J'_X \qquad (3d)$$

*) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **57**, 545, 1929.

mit folgender Bedeutung der Integrale*)

$$
\begin{aligned}
J_X &= \int H\, u_a(1)\, u'_b(2)\, \overline{u_a(2)}\, \overline{u'_b(1)} \\
J' &= \int H\, u_a(1)\, u'_b(2)\, \overline{u'_a(1)}\, \overline{u_b(2)} \qquad (4) \\
J'_X &= \int H\, u_a(1)\, u'_b(2)\, \overline{u'_a(2)}\, \overline{u_b(1)}
\end{aligned}
$$

Es treten hier neben den Austauschintegralen J_X noch solche auf, die einen Austausch der Anregungs-Energie J', endlich solche, die einem Austausch von Partikeln und Energie entsprechen J'_X. Die Ausrechnung der Integrale von E. Hylleraas ergab folgendes Resultat (qualitativ Fig. 2): Zwei von den vier Lösungen ergaben Molekülbildung, zwei Abstoßung. Die beiden Zustände, die Molekülbildung ergeben, sind in den Kernen symmetrisch. In den Elektronen ist der eine symmetrisch ($^1\Sigma$), der andere aber antisymmetrisch ($^3\Sigma$). Umgekehrt gibt es einen in den Elektronen symmetrischen Zustand, der Abstoßung bedeutet, beides im Gegensatz zu § 6.

Die vorliegende Rechnung gibt ein vereinfachtes Modell für die angeregten Zustände der Alkaliatome und -moleküle. Für H selbst ist es nicht richtig, da die zufällige Entartung des Wasserstoffatoms nicht berücksichtigt wurde. Kemble und Zener haben die Rechnung vervollständigt. Der angeregte Zustand von H ($n = 2$) ist vierfach entartet:

$$
\begin{aligned}
l &= 0, \quad m = 0; \quad l = 1, \quad m = 1; \\
l &= 1, \quad m = 0; \quad l = 1, \quad m = -1.
\end{aligned} \qquad (5)
$$

Das Gesamtsystem ist also 16fach entartet. $l = 0$ und $l = 1$, $m = 0$ liefern 8 Σ-Terme. Für sie interessieren wir uns nicht. $m = 1$ und $m = -1$ liefert nur vier Π-Terme. Sie bleiben zweifach entartet. Alle Zustände des Gesamtsystems treten in Gruppen zu vier mit den Symmetrieeigenschaften von (2) auf. Bildet man die Säkulargleichung mit den 16 Funktionen, die man aus (2) erhält, wenn u' die vier angeregten H-Eigenfunktionen (5) durchläuft, so ist diese Säkulargleichung schon weitgehend reduziert. Die Terme mit verschiedenen Symmetrieeigenschaften (2) sind schon abgespaltet. Ferner sind die vier Störungsenergien abgespaltet, die die vier Π-Terme liefern. Sie sind mit (3) identisch mit der gleichen Bedeutung der Integrale (4), wenn man unter u' die Eigenfunktion versteht, die die Quantenzahlen $l = 1$, $m = 1$ hat; $m = -1$ liefert dieselben Integrale. Fig. 2 zeigt das Resultat einer approximativen Auswertung für die Π-Terme, es ist qualitativ das Gleiche, wie bei der vereinfachten Rechnung von Hylleraas.

*) Wir haben die Rechnung schematisiert, indem wir die Δ weggelassen haben.

Die beiden Π-Terme des Moleküls lassen sich mit der Erfahrung vergleichen, da beim H-Molekül gerade diese beiden Terme bekannt sind. In der Figur sind die Potentialkurven für die empirischen Terme, soweit bekannt, gestrichelt

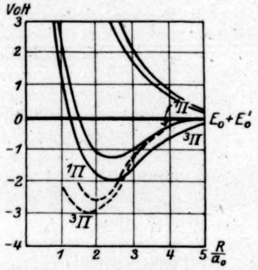


Fig. 2.

eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist wie in § 1 qualitativ und der Größenordnung nach vollkommen, quantitativ läßt sie, wie nicht anders zu erwarten, zu wünschen übrig.

§ 8. Richtungsentartung (Lit. [19]).

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß die Betätigungsformen der Valenzkräfte unter dem Einfluß der Resonanzentartung vollkommen andere Gestalt annehmen. Ähnliches ist auch für die Richtungsentartung zu erwarten, wenn die Atome in Zuständen $l > 0$, d. h. $P, D \ldots$-Termen sind. Für die Chemie werden die hier herrschenden Verhältnisse sogar sehr wichtig sein, da ein großer Teil der gewöhnlichen Atome einen P-Term als Grundzustand hat (z. B. die Sauerstoffgruppe und die Halogene). Eine Theorie der Bindung für diese Fälle existiert noch nicht, und zwar einfach deshalb, weil über die hier auftretenden Integrale nichts bekannt ist, und wir auch keinerlei Anhaltspunkte zu ihrer Abschätzung haben. Wir können deshalb hier nur einige heuristische Bemerkungen machen.

1. Es reagiere ein Atom A in einem P-Zustand mit einem Atom B in einem S-Zustand. Es entsteht nach § 4 je ein Σ- und ein Π-Term für jedes, nach § 4 (6) erlaubte s. Die Eigenfunktionen von A seien $u_m e^{im\varphi}$ ($m = -1, 0, +1$), die von B sei u_b. Man erhält für die Wechselwirkung analog wie in § 5 eine Säkulargleichung vom Grade 3. $\frac{n!}{n_1!\, n_2! \ldots} f_a f_b$, die sich aber genau wie in § 5 bis auf eine Reihe von dreireihigen Säkulargleichungen reduzieren läßt. Jedes Integral J ist jetzt noch mit zwei Indizes zu

Anhang zu § 6. Berechnung der Gruppencharaktere.

Nach der Methode von I. Schur lassen sich die für uns interessanten Gruppencharaktere in der folgenden Weise berechnen. Es sei ${}^{s}\chi_{\alpha_1 \alpha_2 \ldots}$ der Charakter für diejenige Permutationsklasse, die aus α_1 Zyklen mit einer Ziffer α_2-Zyklen mit 2 Ziffern usw. besteht und s das Gesamtspinmoment, so bilde man die Charakteristik für die reziproken Charaktere mit irgend welchen Variablen $x_1, x_2 \ldots$

$$\Phi_s^{*} = \sum_{\alpha} \frac{{}^{s^*}\chi\, \alpha_1 \alpha_2 \ldots}{\alpha_1 !\, \alpha_2 ! \ldots} x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \ldots \tag{1}$$

$$(\alpha_1 + 2\,\alpha_2 + \ldots + n\,\alpha_n = n),$$

ferner die Funktionen

$$p_\nu = \sum_{\alpha} \frac{x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \ldots}{\alpha_1 !\, \alpha_2 ! \ldots} \quad (\alpha_1 + 2\,\alpha_2 + \ldots + \nu\,\alpha_\nu = \nu). \tag{2}$$

Dann ist

$$\Phi_s^{*} = p_{\frac{n}{2}+s} \cdot p_{\frac{n}{2}-s} - p_{\frac{n}{2}+s+1} \cdot p_{\frac{n}{2}-s-1} \tag{3}$$

durch Koeffizientenvergleich von (3) und (1) folgen die Charaktere, z. B. für die einfachen Klassen

$${}^{s}\chi_E = {}^{s^*}\chi_E = f_{s^*} = \frac{n\,!\,(2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)!\left(\frac{n}{2}+s+1\right)!}$$

$$-{}^{s}\chi_{(12)} = {}^{s^*}\chi_{(12)}$$

$$= \frac{(n-2)\,!\,2\,(2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)!\left(\frac{n}{2}+s+1\right)!}\left(s^2 + s + \frac{n^2}{4} - n\right) \tag{4}$$

Es ist häufig praktisch, die Summe von Charakteren zu bilden, die zu einer Untergruppe $\mathfrak{g}_{n_1 n_2 \ldots}$ gehören. Bezeichnen wir

$$\frac{1}{n_1 !\, n_2 ! \ldots} \sum_{\gamma} {}^{s}\chi_{\gamma} = \varphi_{n_1 n_2 \ldots} \tag{5}$$

so ist mit neuen Variabeln $\omega_1, \omega_2 \ldots$

$$\Phi_s^{*} = \sum \varphi_{n_1 n_2 \ldots}\, \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots \quad (n_1 + n_2 + \ldots = n)$$

$$p_\nu = \sum \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots \quad (n_1 + n_2 \ldots = \nu). \tag{6}$$

Mit Hilfe dieser Größen wurden z. B. § 5 (14) und (15) für das Beispiel von § 11 ausgewertet. Eine sehr einfache Ableitung der Charaktere ${}^{s}\chi_{(12)}$ hat aus physikalischen Überlegungen heraus P. A. M. Dirac gegeben. Wir können hier nicht näher darauf eingehen (Lit. 14). Ferner hat F. Bloch*) vor kurzem eine sehr schöne und einfache Ableitung der Mittelwertformel § 6 (5) und Anhang (4) gegeben, die keinen expliziten Gebrauch der Gruppentheorie macht. Ich habe noch nicht sehen können, ob seine Methode sich auch für die Wechselwirkung beliebiger Atome ebenso einfach anwenden läßt. Leider war das Manuskript zu diesem Bericht beim Erscheinen seiner Arbeit schon zu weit fertiggestellt, um sie gebührend zu berücksichtigen.

§ 7. Bindung angeregter Atome (Lit. 17), 18)).

In den bisherigen Paragraphen wurde die Voraussetzung gemacht, daß außer der Austauschentartung keine weitere Entartung vorliegt. Das bedeutet eine Beschränkung auf Atome in S-Zuständen und es bedeutet noch eine weitere Beschränkung, wenn die beiden Atome gleich sind. Sobald sich diese in verschiedenen Zuständen befinden, besteht noch eine Resonanzentartung, indem bald das eine, bald das andere Atom im tieferen Zustand sein kann. Ihren Einfluß auf die Verhaltungsweisen der Atome wollen wir in diesem Paragraphen, den Einfluß der Richtungsentartung im nächsten Paragraphen studieren. Wir werden sehen, daß eines der Hauptresultate von § 6, daß nämlich Molekülbildung für die Terme kleinster Multiplizität eintritt, nicht mehr gültig bleibt.

Wir beschränken uns auf den einfachsten Fall: Ein H-Atom im Grundzustand und ein H-Atom auf der ersten Anregungsstufe mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ und der Azimutalquantenzahl $l = O$. Wir lassen die zufällige Entartung der Azimutalquantenzahl l beim Wasserstoff für den Augenblick außer acht.

Die Eigenfunktionen seien für den Grundzustand u, für den angeregten Zustand u'. Es gibt im ganzen vier Eigenfunktionen

$$\begin{matrix} u_a(1)\, u_b'(2), & u_a(2)\, u_b'(1) \\ u_a'(1)\, u_b(2), & u_a'(2)\, u_b(1) \end{matrix} \tag{1}$$

die für große Entfernungen alle zu dem Eigenwert $E_0 + E_0'$ gehören. Die Störungstheorie würde ein vierreihiges Säkularproblem geben, das aber sofort durch Wahl geeigneter Linearkombinationen von (1) vollständig reduziert werden kann. Diese Linearkombinationen sind, abgesehen von Normierungsfaktoren

Kern	Elektron		
sym	sym	$u_a(1)\, u_b'(2) + u_a(2)\, u_b'(1) + u_a'(2)\, u_b(1) + u_a'(1)\, u_b(2)$	(2 a)
antis	sym	,, + ,, − ,, − ,,	(2 b)
sym	antis	,, − ,, + ,, − ,,	(2 c)
antis	antis	,, − ,, − ,, + ,,	(2 d)

Sie sind paarweise bei Vertauschung der Elektronen symmetrisch ($^1\Sigma$) und antisymmetrisch ($^3\Sigma$) und paarweise bei Vertauschung der Kerne a und b symmetrisch und antisymmetrisch. Die vier Störungsenergien ergeben sich aus (2) unmittelbar zu

$$\varepsilon_{ss} = J_E + J_X + J' + J_X' \tag{3a}$$

$$\varepsilon_{as} = J_E + J_X - J' - J_X' \tag{3b}$$

$$\varepsilon_{sa} = J_E - J_X - J' + J_X' \tag{3c}$$

$$\varepsilon_{aa} = J_E - J_X + J' - J_X' \tag{3d}$$

*) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **57**, 545, 1929.

mit folgender Bedeutung der Integrale*)

$$
\begin{aligned}
J_X &= \int H u_a(1)\, u_b'(2)\, \overline{u_a(2)\, u_b'(1)} \\
J' &= \int H u_a(1)\, u_b'(2)\, \overline{u_a'(1)\, u_b(2)} \qquad (4) \\
J_X' &= \int H u_a(1)\, u_b'(2)\, \overline{u_a'(2)\, u_b(1)}\,.
\end{aligned}
$$

Es treten hier neben den Austauschintegralen J_X noch solche auf, die einen Austausch der Anregungs-Energie J', endlich solche, die einem Austausch von Partikeln und Energie entsprechen J_X'. Die Ausrechnung der Integrale von E. Hylleraas ergab folgendes Resultat (qualitativ Fig. 2): Zwei von den vier Lösungen ergaben Molekülbildung, zwei Abstoßung. Die beiden Zustände, die Molekülbildung ergeben, sind in den Kernen symmetrisch. In den Elektronen ist der eine symmetrisch ($^1\Sigma$), der andere aber antisymmetrisch ($^3\Sigma$). Umgekehrt gibt es einen in den Elektronen symmetrischen Zustand, der Abstoßung bedeutet, beides im Gegensatz zu § 6.

Die vorliegende Rechnung gibt ein vereinfachtes Modell für die angeregten Zustände der Alkaliatome und -moleküle. Für H selbst ist es nicht richtig, da die zufällige Entartung des Wasserstoffatoms nicht berücksichtigt wurde. Kemble und Zener haben die Rechnung vervollständigt. Der angeregte Zustand von H ($n = 2$) ist vierfach entartet:

$$
\begin{aligned}
l &= 0, \quad m = 0; \quad l = 1, \quad m = 1; \\
l &= 1, \quad m = 0; \quad l = 1, \quad m = -1.
\end{aligned} \qquad (5)
$$

Das Gesamtsystem ist also 16fach entartet. $l = 0$ und $l = 1$, $m = 0$ liefern 8 Σ-Terme. Für sie interessieren wir uns nicht. $m = 1$ und $m = -1$ liefert nur vier Π-Terme. Sie bleiben zweifach entartet. Alle Zustände des Gesamtsystems treten in Gruppen zu vier mit den Symmetrieeigenschaften von (2) auf. Bildet man die Säkulargleichung mit den 16 Funktionen, die man aus (2) erhält, wenn u' die vier angeregten H-Eigenfunktionen (5) durchläuft, so ist diese Säkulargleichung schon weitgehend reduziert. Die Terme mit verschiedenen Symmetrieeigenschaften (2) sind schon abgespaltet. Ferner sind die vier Störungsenergien abgespaltet, die die vier Π-Terme liefern. Sie sind mit (3) identisch mit der gleichen Bedeutung der Integrale (4), wenn man unter u' die Eigenfunktion versteht, die die Quantenzahlen $l = 1$, $m = 1$ hat; $m = -1$ liefert dieselben Integrale. Fig. 2 zeigt das Resultat einer approximativen Auswertung für die Π-Terme, es ist qualitativ das Gleiche, wie bei der vereinfachten Rechnung von Hylleraas.

*) Wir haben die Rechnung schematisiert, indem wir die Δ weggelassen haben.

Die beiden Π-Terme des Moleküls lassen sich mit der Erfahrung vergleichen, da beim H-Molekül gerade diese beiden Terme bekannt sind. In der Figur sind die Potentialkurven für die empirischen Terme, soweit bekannt, gestrichelt

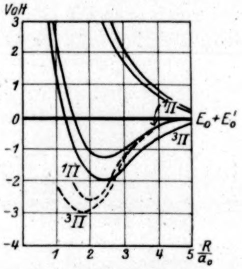


Fig. 2.

eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist wie in § 1 qualitativ und der Größenordnung nach vollkommen, quantitativ läßt sie, wie nicht anders zu erwarten, zu wünschen übrig.

§ 8. Richtungsentartung (Lit. [19]).

Im vorigen Paragraphen haben wir gesehen, daß die Betätigungsformen der Valenzkräfte unter dem Einfluß der Resonanzentartung vollkommen andere Gestalt annehmen. Ähnliches ist auch für die Richtungsentartung zu erwarten, wenn die Atome in Zuständen $l > 0$, d. h. $P, D \ldots$-Termen sind. Für die Chemie werden die hier herrschenden Verhältnisse sogar sehr wichtig sein, da ein großer Teil der gewöhnlichen Atome einen P-Term als Grundzustand hat (z. B. die Sauerstoffgruppe und die Halogene). Eine Theorie der Bindung für diese Fälle existiert noch nicht, und zwar einfach deshalb, weil über die hier auftretenden Integrale nichts bekannt ist, und wir auch keinerlei Anhaltspunkte zu ihrer Abschätzung haben. Wir können deshalb hier nur einige heuristische Bemerkungen machen.

1. Es reagiere ein Atom A in einem P-Zustand mit einem Atom B in einem S-Zustand. Es entsteht nach § 4 je ein Σ- und ein Π-Term für jedes, nach § 4 (6) erlaubte s. Die Eigenfunktionen von A seien $u_m e^{im\varphi}$ ($m = -1, 0, +1$), die von B sei u_b. Man erhält für die Wechselwirkung analog wie in § 5 eine Säkulargleichung vom Grade $3 \cdot \frac{n!}{n_1!\, n_2! \ldots} f_a f_b$, die sich aber genau wie in § 5 bis auf eine Reihe von dreireihigen Säkulargleichungen reduzieren läßt. Jedes Integral J ist jetzt noch mit zwei Indizes zu

versehen

$$J_X^{m,m'} = \int H u_m e^{i m q} u_b X \overline{u_{m'}} e^{-i m' q} \overline{u_b} \qquad (1)$$

Wie man sieht, ist aber

$$J_X^{m m'} = J_X^m \delta_{m m'}. \qquad (2)$$

Somit reduzieren sich auch diese dreireihigen Säkulargleichungen nur auf ihre Diagonalglieder und man erhält die Störungsenergie

$$\left.\begin{aligned} {}^s\varepsilon_\Sigma &= \frac{\Sigma^s \chi_P J_P^0}{\Sigma^s \chi_P \Delta_P^0} \\ {}^s\varepsilon_{\Pi} &= \frac{\Sigma^s \chi_P J_P^1}{\Sigma^s \chi_P \Delta_P^1} \quad \text{(Doppelwurzel)} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Das Ergebnis ist formal das gleiche wie in § 6. Die Störungsenergie muß wie dort monoton von der Multiplizität abhängen.

Wir wollen (3) noch für das Beispiel des OH-Moleküls etwas näher untersuchen. Das O-Atom hat in der äußersten Schale, der L-Schale, vier Elektronen, die sich in den drei Zuständen des ${}^3P$-Terms auf die drei Zellen (m_e = magnetische Quantenzahl eines Elektrons) folgendermaßen verteilen.

	$m_e = 1$	0	-1
$m = 1$	2	1	1
0	1	2	1
-1	1	1	2

Bezeichnen wir das Austauschintegral zwischen dem H-Atom und der Zelle $m = 0$ mit J_0 mit der Zelle $m = 1$ mit J_1. Aus (3) wird genau wie in § 6 (6) für die kleinste Multiplizität $s = {}^1/_2$

$$\left.\begin{aligned} {}^{\frac{1}{2}}\varepsilon_\Sigma &= J_E + \frac{1}{2}(J_1 + J_{-1}) - J_0 = J_E + J_1 - J_0 \\ {}^{\frac{1}{2}}\varepsilon_{\Pi} &= J_E + \underbrace{\frac{1}{2}(J_0 + J_1)}_{\text{alleinsteh. Elektr.}} - \underbrace{J_1}_{\text{Paar}} = J_E - \frac{1}{2}(J_1 - J_0) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Je nachdem, ob $J_1 - J_0 \gtrless 0$, entspricht der Σ Term bzw. der Π-Term einem Molekülzustand. Es ist nicht bekannt, welches der Grundzustand des Hydroxyls ist*).

Analog kann man die Rechnung allgemein durchführen.

2. Wenn beide Atome in P-Zuständen sind, treten wirklich neue Resonanzglieder auf. Jedes Integral hat dann noch vier Indizes und es ist

$$J_{X\,n n'}^{m m'} = \int H u_{am} e^{i m q} u_{bn} e^{i n q} X \overline{u_{am'}} e^{-i m' q} \overline{u_{bn'}} e^{-i n' q}$$

$$J_{X\,n n'}^{m m'} = 0 \text{ außer wenn } m - m' + n - n' = 0.$$

*) K. F. Bonhoeffer und F. Haber, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Abt. A 137, 263.

Der algebraische Teil der Rechnung ist ebenfalls leicht durchzuführen. Die Ausdrücke für die Störungsenergie sind aber schon ziemlich kompliziert, ihre Mitteilung lohnt nicht. Man kann an ihnen nur folgendes sehen: ${}^s\varepsilon$ braucht nicht mehr monoton von s abhängen; es kann daher kein Einwand gegen die Theorie sein, daß z. B. O_2 einen ${}^3\Sigma$-Term als Grundzustand hat*).

§ 9. Prüfung der Theorie an chemischen Tatsachen (Lit. [16]).

Die Ergebnisse von § 6, die sich auf Atome in S-Zuständen beziehen, bestätigt das chemische Material in vollem Umfang. Das, was wir dort Spinvalenz genannt haben, deckt sich im wesentlichen mit dem chemischen Begriff „Valenz gegen Wasserstoff". Es wurde dort behauptet: die Wertigkeit eines Elements in einem S-Zustand ist gleich der Zahl der freien, antisymmetrisch verbundenen Elektronen, d. h. $2s$ oder um 1 kleiner, als die Multiplizität. Bei der Molekülbildung ist stets der Term kleinster Multiplizität, d. h. bei gesättigten Molekülen ($n = m$) der Term $s = 0$ (singlet) der stabilste Zustand.

Atome in S-Zuständen sind: 1. Edelgase (abgeschlossene Schalen, ${}^1S$-Terme), 2. die Alkalien (1 Leuchtelektron in der L_1, M_1, ... Schale, ${}^2S$-Terme), 3. die Erdalkalien (2 Elektronen in der L_1, M_1, ... Schale, ${}^1S$-Terme), 4. die Stickstoffgruppe (2 Elektronen in der L_1, M_1 ... Schale, 3 Elektronen in der L_2, M_2, ... Schale, S-Terme).

1. Die Edelgase sind nullwertig und bilden keine Moleküle. Das spektroskopisch bekannte He_2 entsteht aus zwei angeregten Atomen, wie es die Theorie verlangt; die Quecksilberedelgasmoleküle**) sind sehr instabil und beruhen auf Polarisation.

2. Die Alkalien sind sämtlich einwertig und geben unter sich und mit Wasserstoff Moleküle, die sämtlich einen ${}^1\Sigma$-Term als Grundzustand haben. Die Bindungsfestigkeit ist bei den eigentlichen Alkalien geringer (0,5—1,5 Volt) als bei Wasserstoff. Hieran ist wohl zum Teil

*) Vor kurzem hat der Verfasser die ganz heuristische Vermutung ausgesprochen (Lit. [19]), daß der Besitz eines Drehimpulses $l > 0$ für ein Atom einer Valenz gleichkommt (l-Valenz). Ein solcher Valenzbegriff wäre die natürliche Verallgemeinerung der Spinvalenz. Nach § 4 kann man ja die Austauschentartung als Richtungsentartung des Spinimpulses auffassen. Auch kann man sehen, daß er die notwendigen Absättigungseigenschaften hat. Einstweilen sind aber die Verhältnisse noch sehr ungeklärt — ich möchte in diesem Bericht nicht näher darauf eingehen.

**) Vgl. verschiedene Arbeiten von O. Oldenberg, Zeitschr. f. Phys. 1927—29.

die abstoßende Wirkung der untergebauten abgeschlossenen Schalen Schuld.

3. Die Erdalkalien sollten nullwertig sein. Im Gegensatz aber zu den Edelgasen ist es möglich, sie mit kleiner Anregungsenergie zu Triplettermen anzuregen. Dann ist auch homöopolare Zweiwertigkeit zu erwarten. (CaH_2?). Die Erscheinung, daß durch Anregung die Valenzzahl eines Atoms erhöht werden kann, spielt für die Chemie eine außerordentlich wichtige Rolle, z. B. beruht auch die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, wie wir sehen werden, sehr wahrscheinlich auf einer solchen Anregung.

4. Die Stickstoffgruppe ist nach Theorie und Erfahrung dreiwertig. Die Grundzustände aller Moleküle sind immer die kleinster Multiplizität (z. B. $^1\Sigma$ bei N_2, $^3\Sigma$ bei NH). Durch Abionisation eines L_1-Elektrons kann N^+ homöopolar vierwertig werden, und so das bekannte Ion $(NH_4)^+$ bilden. Mit Ausnahme von N selbst lassen diese Elemente sich leicht zu Sextettermen anregen (ein $M_1, \ldots$-Elektron in die $M_3, \ldots$-Schale). Vielleicht hat hierin die 5-Wertigkeit dieser Elemente (PF_5) seinen Grund.

Die anderen Elemente des periodischen Systems haben P-Terme als Grundzustand. Auch hier ist nach § 8 noch zu erwarten, daß die Ergebnisse von § 6 bis zu einem gewissen Grade gültig bleiben, wenn der Partner in einem S-Zustand ist. 1. Die Sauerstoffgruppe (4 Elektronen in der L_2, $M_2, \ldots$-Schale, ^3P-Terme) ist in diesem Sinn zweiwertig, wie es auch der Erfahrung entspricht. Schwer verständlich sind einige Stickstoff-Sauerstoffverbindungen N_2O, NO_2; NO dagegen ist als ungesättigtes Molekül mit zweiwertiger Bindung klar.

2. Die Halogene (5 Elektronen in der L_2, $M_2 \ldots$-Schale, ^2P-Terme) sind einwertig. Es ist bekannt, daß HCl, z. B. in freier Gasform homöopolar ist, seine Existenz ist mit der Theorie im Einklang.

5. Die Kohlenstoffgruppe sollte zweiwertig sein. Die bekannte Vierwertigkeit (in CH_4 usw.) erklärt sich durch Anregung zu einem ^5S-Zustand (Anregung eines L_1-Elektrons in die L_2-Schale). Die Tatsache, daß der vierwertige Kohlenstoff in dieser Weise angeregt ist, kann durch spektroskopisches Material sehr wahrscheinlich gemacht werden, und bildet eine der stärksten Stützen der Theorie (s. § 10).

Kompliziert und unübersichtlich sind die Bindungsverhältnisse, wenn beide Partner in P-Zuständen sind. Es sei an die vielgestaltigen Sauerstoff-Halogen und Sauerstoffschwefelverbindungen erinnert. Es scheint nicht ohne Künstelei möglich zu sein, hier die Valenzauffassung streng durchzuführen und dazu gibt auch die Theorie keine Veranlassung. Man kann vielleicht nur sagen, daß die Kompliziertheit der Tatsachen der Kompliziertheit der Theorie konform ist.

§ 10. Prüfung der Theorie an spektroskopischen Tatsachen (Lit. [20–22]).

Die Untersuchungen von Birge, Franck und Sponer über die Bandenkonvergenz geben eine anschauliche Interpretation der Potentialkurven z. B. Fig. 1. Gedacht waren diese Kurven für jeweils festgehaltenen Kernabstand. In Wirklichkeit schwingen aber die Kerne um die Gleichgewichtslage, und zwar — ihrer großen Masse wegen — annähernd nach der klassischen Mechanik. Die Schwingungsenergie kann bis

Fig. 3.

zur Größe der Dissoziationsenergie wachsen; wird sie größer, so dissoziieren die Atome mit endlicher Geschwindigkeit. Die Quantelung der Schwingung führt zu einem System von diskreten Zuständen, die sich gegen eine Stelle hin, die Konvergenzstelle, häufen; an sie schließt sich ein Kontinuum an, das den dissoziierten Atomen entspricht (Fig. 3).

Die Theorie der chemischen Bindung macht Aussagen über die Zuordnung der Molekülzustände zu den getrennten Atomen; sie findet in den optischen Beobachtungen der Schwingungsquanten und ihrer Konvergenzstellen eine unmittelbare Prüfung.

Wir betrachten ein Beispiel, an dem sich unsere Auffassung von der Vierwertigkeit des

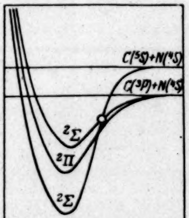


Fig. 4.

Kohlenstoffs illustrieren läßt, die CN-Banden. CN hat erfahrungsgemäß einen $^2\Sigma$-Term als Grundzustand; darüber liegen ein $^2\Pi$-Term und ein $^2\Sigma$-Term (Fig. 4). Durch Verfolgung der Schwingungsquanten hat sich herausgestellt, daß

die Konvergenzstelle, zu der der tiefere $^2\Sigma$-Term konvergiert, sehr wahrscheinlich höher liegt, als die, zu der die beiden angeregten Molekülzustände konvergieren (sie konvergieren beide zu der gleichen Stelle)*). Die Kurven kreuzen sich also. Die Energiedifferenz der beiden Konvergenzstellen muß einer Anregungsenergie des C-Atoms entsprechen, weil die kleinste Anregungsenergie von N wesentlich größer ist als es die Extrapolation zuläßt. Die tiefere von ihnen wird dem Grundzustand von C (^3P) und N (^4S) zugehören. Das C-Atom ist hier zweiwertig, die Bindung mit N deshalb in den beiden angeregten Molekülzuständen zweifach. Die höhere Konvergenzstelle entspricht sicher einem ^5S-Zustand des C-Atoms, denn: die nächsten Tripletterme von C liegen erfahrungsgemäß zu hoch, und ein Singlet kann es aus gruppentheoretischen Gründen nicht sein (§ 4 (6)). C ist hier 4-wertig, die Bindung mit N ist (in dem tieferen $^2\Sigma$-Term) dreifach. Man sieht hieraus sehr anschaulich, wie die Bindungsenergie durch die Erhöhung der Wertigkeit zugenommen hat, entsprechend § 6 (5).

Zu dem Beispiel sind noch einige kritische Bemerkungen notwendig. In dem Kreuzungspunkt der beiden Energiekurven ist der Eigenwert entartet. Nun hat es aber bekanntlich keinen Sinn, bei adiabatischen Veränderungen eine Energiekurve durch einen Entartungspunkt hindurch fortzusetzen. Man könnte ja auch auf adiabatischem Weg von dem tieferen $^2\Sigma$-Term über die durch einen Kreis bezeichnete Kreuzungsstelle zu der tieferen Konvergenzstelle gelangen.

Zwar besteht keine Schwierigkeit, wenn die sich kreuzenden Terme verschiedene Rasse haben. Adiabatisch läßt sich die Rasse eines Terms nicht ändern. Also ist der Weg durch den Entartungspunkt eindeutig, und man kann den $^2\Pi$-Term nur der tieferen Konvergenzstelle zuordnen.

Aber auch die Kreuzung der $^2\Sigma$-Terme hat einen Sinn. v. Neumann und Wigner haben die Verhältnisse klargestellt. Sie haben zunächst bewiesen, daß (unter gewissen hier erfüllten Bedingungen) Terme gleicher Rasse sich überhaupt nicht kreuzen, sondern, wenn sie sich sehr nahe kommen, hyperbelförmig voreinander ausweichen (Fig. 5).

Nun ist aber die Geschwindigkeit, mit der die Kerne sich noch bewegen können, wenn die Bewegung adiabatisch gegenüber dem Elektronensystem sein soll, abhängig davon, wieweit die nächsten Elektronenterme entfernt sind. Sie muß außerordentlich verlangsamt werden, wenn ganz in der Nähe ein anderer Term ist (wie das bei Fig. 4 empirisch festgestellt ist). Die Geschwindigkeit der gewöhnlichen Kernschwingung ist im allgemeinen adiabatisch. Sie ist aber nicht mehr adiabatisch in unserem „Quasikreuzungspunkt". Hier werden Quantensprünge von dem einen Hyperbelast zu dem anderen stattfinden können. v. Neumann und Wigner haben

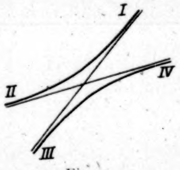


Fig. 5.

weiter gezeigt, daß bei genügend großen Geschwindigkeiten (die außerhalb der Kreuzungsstellen noch adiabatisch sein können) die Übergangswahrscheinlichkeiten gleich 1 sind, d. h. das System springt sicher von I nach III und von II nach IV (Fig. 5). Es verhält sich so, wie wenn die Kurven sich kreuzten.

Die Schwingungsquanten etwa des tieferen $^2\Sigma$-Terms bilden eine stetige Folge, die sich über den Kreuzungspunkt hinaus bis zur oberen Konvergenzstelle stetig fortsetzt (nur an der Stelle, wo die Schwingungsenergie gleich der potentiellen Energie im Kreuzungspunkt ist, werden Anomalien auftreten). Es ist deshalb gerechtfertigt, die Schwingungsquanten über diese Stelle hinaus zu extrapolieren, wie es bei der Konstruktion von Fig. 4 geschehen ist. Hiermit ist die Bedeutung dieser Figur klar.

In der gleichen Weise rechtfertigt sich auch das Francksche Kriterium zur Unterscheidung von Ionenmolekül und homöopolarem Molekül: man verfolge die Schwingungsquanten: Führen sie in der Grenze zu neutralen Atomen, so ist die Bindung homöopolar.

§ 11. Mehratomige Moleküle (Lit.[21], [23], [24]).

Die bisherigen Verwertungen der Störungstheorie von § 5 bezogen sich nur auf zweiatomige Moleküle oder solche, bei denen ein Zentralatom von den übrigen Atomen umgeben ist (z. B. CH_4 usw.). Wir wollen jetzt wenigstens noch eine Anwendung der allgemeinen Störungstheorie auf mehratomige Moleküle machen. Die Schwierigkeit liegt hier darin, daß die Säkulargleichung § 5 (11) im allgemeinen nicht mehr einreihig ist, sondern zu einer algebraischen Gleichung höheren Grades führt. Diese läßt sich nur noch leicht lösen, wenn sie von zweiten Grad ist. Ein Beispiel dazu ist das folgende Modell: A sei ein zweiwertiges Atom in einem ^3S-Zustand, B ein ein-

*) Die Konvergenzstellen sind extrapoliert.

wertiges in einem ^2S-Zustand. Valenztheoretisch existiert ein Molekül: $B — A — A — B$. Wir nehmen an, es wirken nur Nachbaratome aufeinander. Die Austauschenergie zwischen den beiden Atomen A sei J_{AA} (sie hängt allein vom Abstand $A — A$ ab). Die Summe der Austauschenergie zwischen den beiden Paaren $A — B$ sei J_{AB} (die beiden Abstände $A — B$ seien gleich groß).

Das Gesamtsystem sei in einem Singletzustand ($s = 0$). Man rechnet leicht nach (§ 5), daß dann $p = 2$ ist, d. h. es gibt zwei verschiedene Wechselwirkungsenergien $^0\varepsilon_1$, $^0\varepsilon_2$. § 5 (14) und (15) liefern die Summe und die Quadratsumme, das genügt zur Bestimmung selbst. Man findet nach etwas langweiliger, aber leichter Rechnung (zur Auswertung von § 5 (14) und (15) benutzt man am bequemsten Anhang zu § 6 (5) und (6))

$$^0\varepsilon_{1,2} = J_E + J_{AA} - \tfrac{1}{2} J_{AB} \pm \sqrt{J_{AA}^2 + \tfrac{9}{4} J_{AB}^2}. \tag{1}$$

Hieraus ersieht man zunächst, daß die Bildungsenergie **nicht additiv** ist.

Wir wollen (1) in der Weise diskutieren, daß wir zunächst einmal den Abstand $A — B$ ($J_{AB} << J_{AA}$) dann den Abstand $A — A$ groß wählen. $J_{AA} << J_{AB}$. In beiden Fällen entwickeln wir (1) bis zur ersten Ordnung der jeweils kleinen Größen:

	$B \cdots A = A \cdots B$	$B — A \cdots\cdots A — B$
$^0\varepsilon_1$	$J_E + 2J_{AA} - \frac{1}{2}J_{AB}$	$J_E + J_{AB} + J_{AA}$
$^0\varepsilon_2$	$J_E + 0 - \frac{1}{2}J_{AB}$	$J_E - 2J_{AB} + J_{AA}$.

Zunächst $^0\varepsilon_1$: entfernt man die beiden B-Atome, so bleibt ein doppelt gebundenes Molekül $A = A$ übrig (Energie $2J_{AA}$). Dieses ist gesättigt ($^1\Sigma$) Mit Fug und Recht werden also die B-Atome abgestoßen ($-{}^1/_2 J_{AB}$). Nähert man aber die B-Atome, so lockern sie die Bindung zwischen den A-Atomen, indem sie einen Teil der Bindungsstriche an sich reißen. Wenn man jetzt den Abstand $A—A$ vergrößert, so bleiben 2 einfach gebundene $A — B$-Moleküle zurück ($+ J_{AB}$) ($^2\Sigma$). Diese sind ungesättigt, weil A zweiwertig ist. Mit Fug und Recht dürfen sich die beiden Atome A noch mit der Energie einer einfachen Bindung anziehen ($+ J_{AA}$).

Aus alledem darf man wohl schließen, daß $^0\varepsilon_1$ auch bei kleinem Abstand **aller** Atome einem Molekülzustand entspricht. Die Austauschkräfte reichen hin, auch zur Erklärung der Existenz mehratomiger Moleküle. Allerdings hat das Zeichnen der Valenzstriche nur bedingten Sinn. $^0\varepsilon_2$ führt in jedem Fall nicht zur Bindung derjenigen Atompaare, die man zusammen läßt. Hieraus kann man wohl schließen, daß es keinem Molekülzustand entspricht.

Ein Teil dieses Ergebnisses läßt sich schon ganz einfach aus dem im vorigen Paragraphen zitierten Satz herleiten: Die Terme gleicher Rasse kreuzen sich bei adiabatischen Veränderungen nicht. Ist etwa bei großem Abstand $A — B$ $^0\varepsilon_1 < {}^0\varepsilon_2$ (z. B. $^0\varepsilon_1$-Molekül, $^0\varepsilon_2$ nicht), so muß dasselbe auch der Fall sein für kleinen Abstand $A — B$ und großen Abstand $A — A$. Diese Schlußfolge gilt allgemein: Man sondere bei einem komplizierten Mehratomesystem, das sich in einem **bestimmten Term** befindet, eine Atomgruppe aus, indem man die anderen Atome adiabatisch entfernt; diese Atomgruppe befindet sich etwa in ihrem tiefsten Zustand, einem stabilen Molekülzustand; nun sondere man eine andere Atomgruppe aus und entferne den Rest; dann muß sich diese andere Atomgruppe ebenfalls in dem tiefsten Zustand befinden, der bei den bestehenden gruppentheoretischen Verhältnissen möglich ist*).

Vielleicht ist hiermit ein erster Schritt zur Behandlung mehratomiger Moleküle getan. Die Chemie gibt aber der Theorie noch eine Reihe von Aufgaben auf. Die organische Chemie scheint wesentlich einfacher zu sein (weitgehende Additivität der Bindungsenergie), als es der Theorie nach den Anschein hat. Ferner ist der charakteristische Unterschied zwischen einfacher und doppelter $C — C$-Bindung und die damit verbundenen qualitativen Erscheinungen (freie Drehbarkeit, cis-trans-Isomerie) der Theorie fremd. Vom Benzolring wollen wir lieber ganz schweigen.

Literaturverzeichnis.

Hier sind nur die Arbeiten aufgeführt, die unmittelbar den Gegenstand des betreffenden § behandeln. Die anderen Arbeiten sind im Text zitiert.

1) W. Heitler und F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.
2) V. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484, 1927.
3) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **43**, 624, 1927.
4) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **40**, 742, 1927.
5) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **42**, 93, 1927.
6) E. Wigner und E. E. Witmer, Zeitschr. f. Phys. **51**, 859, 1928.
7) I. v. Neumann und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 203, 1927.
8) I. v. Neumann und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **49**, 73, 1928.
9) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 883, 1927.
10) W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **46**, 49, 1927.
11) W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **47**, 835, 1927 und Gött. Nachr. 368, 1927.

*) Diese Überlegung verdanke ich einer freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn E. Wigner. Eine Note von Herrn E. Wigner über diese und ähnliche Fragen wird in absehbarer Zeit erscheinen.

12) F. London, Zeitschr. f. Phys. **50**, 24, 1928.
13) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **49**, 619, 1928.
14) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 123, 714, 1929.
15) W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **51**, 805, 1928.
16) F. London, Zeitschr. f. Phys. **46**, 455, 1928.
17) E. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **51**, 150, 1928.
18) E. C. Kemble und C. Zener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929.
19) W. Heitler, Naturw. 1929, 546.
20) H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturw. VI, 75, und die dort zitierten Arbeiten.
21) I. v. Neumann und E. Wigner, Physik. Zeitschr. **30**, 467, 1929.
22) W. Heitler und G. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. **53**, 52, 1929.
23) F. London, Sommerfeldfestschrift, S. Hirzel, S. 104.
24) W. Heitler, Verh. d. phys. Ges. 1929, Heft 1.
Für die §§ 3—6 ferner das Buch: H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Hirzel 1928.

(Eingegangen am 4. November 1929.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Beständigkeit und Koagulation von Nebel und Wolken.

Von A. Wigand und E. Frankenberger.

Inhalt:

I. Gleichsinnige elektrische Ladung der Nebeltropfen als Ursache der Beständigkeit des Nebels.
II. Gleiche Größe und Ladung der Nebeltröpfchen.
III. Berechnung der zur Beständigkeit des Nebels erforderlichen Tropfenladung;
 1. Annäherung der Tropfen durch die Wärmebewegung;
 2. Annäherung der Tropfen durch Strömungsstruktur.
IV. Experimentelle Prüfung der Beständigkeitstheorie.
V. Die Koagulation,
 1. Durch Wärmebewegung,
 2. Durch Strömungsstruktur.
 3. Die Bedeutung einer trennenden Luftschicht für die Koagulation gleich- und verschieden-großer Tropfen.

Die von Schmauß[1]) nachgewiesene Analogie zwischen Hydrosol und atmosphärischem Aerosol ist nicht nur äußerlich, sondern real. Die Gesetze für jedes der beiden Kolloide sind jedoch eigener Art und erkennbar nur durch Studium der physikalischen Eigenschaften auch des Aerosols mit exakten Messungen nach Verfahren, die den neuen Aufgaben entsprechen, sowie durch theoretische Fundamentierung mit den Gesetzen der Physik. Hierzu eignen sich vorzugsweise die elektrischen Eigenschaften, und zwar liegt es nahe, sich zunächst mit der Ladung der Wolken und des Nebels zu beschäftigen. Das Problem der elektrostatischen Beständigkeit des Nebels ist von entscheidender Bedeutung für die gesamte Kolloid-Meteorologie.

1) A. Schmauß, Met. Zeitschr. **36**, 16, 1919; **37**, 1, 1920; A. Schmauß u. A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid, Braunschweig 1929.

I. Gleichsinnige elektrische Ladung der Nebeltropfen als Ursache der Beständigkeit des Nebels.

Die Beständigkeit des Nebels ist nicht damit erschöpfend gedeutet, daß man die aeromechanische Stabilität des Nebels, das Schweben seiner Teilchen, durch ihre Größe, durch die vertikale Temperaturverteilung und den Strömungszustand (nach dem Grade der Turbulenz und des Aufwinds) erklärt. Vielmehr muß man auch die Tatsache deuten, daß oft lange Zeit keine Vereinigung der Nebeltröpfchen zum Ausregnen stattfindet; und das ist vollständig nur so möglich, daß man auch die elektrostatische Stabilisierung des Nebels durch hohe gleichsinnige elektrische Ladung der einzelnen Tröpfchen berücksichtigt. Die elektrostatische Abstoßung verhindert, daß die kleinen Nebelteilchen zu größeren Nebel- und Regentropfen zusammenfließen. Die Größe der zur elektrostatischen Stabilisierung erforderlichen Tröpfchenladungen läßt sich berechnen; nur wenn die Ladung der Nebeltropfen unter diesem Grenzwert liegt, kann Wärmebewegung und Strömungsstruktur die Vereinigung bewirken.

Beobachtungen über Tröpfchengrößen in Wolken (Hilding Köhler), ferner vor allem Messungen der Tröpfchenladung in natürlichem Nebel (Wigand, Wittenbecher und Frankenberger) und Versuche zur Verringerung der Beständigkeit des natürlichen Nebels durch Entladung seiner Tröpfchen (Wigand und Schubert) haben bewiesen, daß diese Kolloid-Anschauungen und die Stabilitätsberechnungen richtig sind: Beständiger, trockener Nebel hat hohe und gleichsinnige Ladung seiner einzelnen Tröpfchen oberhalb der berechneten Grenzladung und kann durch Zuführung entgegengesetzter Ladung zum Ausregnen gebracht werden; unbeständiger, nässender, koagulierender Nebel hat nur geringe oder auch nicht gleichsinnige Tropfenladung mit Werten unterhalb der berechneten Grenzladung.

Nach Smoluchowskis Koagulationskinetik von Hydrosolen[1]) ist das Hydrosolteilchen umgeben von einer Anziehungssphäre, deren Radius von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist. Besitzt das Teilchen an seiner Oberfläche eine elektrische Doppelschicht, so genügt diese zur Verhinderung der Koagulation, zur Stabilisierung des Kolloids, indem die Doppelschicht den Wirkungsbereich der Anziehung zweier Teilchen verkleinert und eine Abstoßungssphäre schafft, so daß sich die Teilchen, wenn sie durch Diffusion (Brownsche Bewegung) oder Umrühren einander nahegebracht werden, nicht vereinigen können. Durch Elektrolytzusatz zum Hydrosol wird infolge Ionenadsorption (Freundlich) die Doppelschicht teilweise oder vollständig entladen, so daß die Doppelschicht keine Schutzwirkung gegen die Vereinigung mehr ausübt. Teilchenladungen, die über den Bereich der Doppelschicht hinaus wirken, sind im Hydrosol nicht vorhanden; die Lösung ist nach außen elektrisch neutral.

Auch im Aerosol haben die Teilchen elektrische Doppelschichten, die aber offenbar für die Stabilisierung bedeutungslos sind; denn die Erfahrung zeigt, daß ein Aerosol (Wassernebel, Rauch, Staub) unbeständig ist und koaguliert, wenn seine Teilchen außer ihren Doppelschichten keine wesentlichen gleichsinnigen Ladungen besitzen, wenn es also keine nennenswerte Raumladung hat. Beständige, nicht koagulierende Aerosole haben dagegen hohe Raumladung. Dies führt zu der Annahme, daß zur Stabilisierung des Aerosols außer den Doppelschichten gleichsinnige Teilchenladungen vorhanden sein müssen.

Nach einer von Rayleigh[2]), Kaiser[3]) und Lenard[4]) geäußerten Ansicht, gewonnen aus Beobachtungen an Wassertropfen und Seifenwasserlamellen, die bei Berührung nicht leicht zusammenfließen, soll die im Zwischenraum befindliche Luft, die aus dem flachen Berührungsgebiete nur langsam entweichen kann, die Vereinigung verhindern; es wird daher angenommen, daß auch die Tropfen einer Wolke beim Zusammenstoßen sich nicht vereinigen, wenn nicht durch Tropfenladungen Anziehungskräfte auftreten. Hiernach wären Wolken mit ungeladenen Tröpfchen beständig. Da aber Wolken und Nebel ohne Tröpfchenladung nur selten vorkommen, wie die luftelektrischen Feld- und Raumladungsmessungen zeigen, da vielmehr die vorkommenden beständigen Wolken und Nebel überwiegend gleichsinnige Ladung ihrer Teilchen besitzen, liegt es näher, zunächst als stabilisierende Ursache die gleichsinnige Teilchenladung zu verfolgen.

Wie weit die trennende Luftschicht bei der Vereinigung der Tropfen beteiligt sein könnte, wird im Kapitel V, 3 bei der Koagulation behandelt werden.

Es soll zunächst theoretisch untersucht werden, welche Gesetzmäßigkeiten man nach der Elektrostatik, Wärmetheorie und Hydrodynamik für die Beständigkeit des Nebels zu erwarten hat, wenn seine Teilchen gleichsinnig aufgeladen sind. Die Ergebnisse dieser Theorie werden dann an vorliegenden Messungsergebnissen über Tröpfchenladung, Beständigkeit und Koagulation des Nebels geprüft.

II. Gleiche Größe und Ladung der Nebeltröpfchen.

Die Ausbildung scharfer Beugungskränze beweist, daß in Wolken und Nebelmassen beschränkter Ausdehnung nach einiger Zeit in der Regel alle Tropfen die gleiche Größe haben. Solche Homogenität des Nebels ist thermodynamisch verursacht durch die aussondernde Wirkung der Dampfspannungsdifferenz über verschieden großen Tropfen und mechanisch bedingt durch Sedimentation infolge verschiedener Fallgeschwindigkeit.

Auch die gleichsinnige elektrische Aufladung der Tropfen erfolgt wahrscheinlich so, daß in der Nebelmasse mit der Zeit alle Tropfen gleichgroße Ladung annehmen. Dies geschieht durch Ionenadsorption aus der Luft, wenn die Luft einen Überschuß an Ionen des einen Vorzeichens enthält, also Raumladung besitzt. Arendt und Kallmann[1]) haben gezeigt, bis zu welcher Höhe der Aufladung es Paraffin-Nebelteilchen bringen können, wenn sie in unipolar ionisierter Luft, d. h. mit überwiegender Ionenzahl eines Vorzeichens, schweben; im Gleichgewicht zwischen Diffusion (Wärmebewegung der Teilchen und Ionen) und abstoßender Wirkung der bereits auf den Teilchen befindlichen Ladung ist die Anzahl n der Elementarladungen gleichen Vorzeichens, die maximal von dem Nebelteilchen durch Ionenadsorption aufgenommen werden können, von der Größenordnung $n = r \times 10^6$, wenn r der Radius des Teilchens in cm ist. Diese aus Fig. 1 bei Arendt und Kallmann entnommene Formel ist experimentell und theoretisch begründet für Nebelteilchen mit $r = 5$ bis $22 \cdot 10^{-5}$ cm bei einem

1) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **17**, 593, 1916; Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 129, 1918.

2) Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. **28**, 406, 1879.

3) E. Kaiser, Wied. Ann. **53**, 667, 1894.

4) P. Lenard, Met. Zeitschr. **21**, 249, 1904.

1) P. Arendt und H. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. **35**, 421, 1926.

Überschuß der Ionen eines Vorzeichens von 500 im cm^3. Da die atmosphärische Raumladung häufig von gleicher Größenordnung ist[1]) und die Wassernebelteilchen nur wenig größer sind als die untersuchten Paraffintröpfchen, mag die Anwendung der Formel auf atmosphärische Nebelteilchen unbedenklich sein: Für $r = 30$ bis $300 \cdot 10^{-5}$ cm ergeben sich maximale Tröpfchenladungen von 300 bis 3000 Elementarladungen, wie sie auch in derselben Größenordnung von Wigand und Wittenbecher[2]) gemessen worden sind.

Auch wenn die Luft anfangs nahezu gleiche Ionenzahlen beider Vorzeichen enthält und die Ionen im vertikalen luftelektrischen Felde wandern, kann der Vorgang der Ionenadsorption selbst, indem dabei im Nebel die Ionen des einen Vorzeichens vor den Ionen des anderen Vorzeichens bevorzugt werden, zur Ausbildung hoher Raumladung und Tropfenladung führen. Alter Strahlungsnebel am Boden ist ein charakteristisches Beispiel dafür.

Nach genügend langer Zeit, im stationären Zustande ist zu erwarten, daß die Ionenadsorption Unterschiede der Tröpfchenladung ausgleicht, so daß die Tröpfchen dann überwiegend gleich hohe gleichsinnige Ladung besitzen, der Nebel also hinsichtlich der Tröpfchenladung wie hinsichtlich der Tröpfchengröße homogen ist.

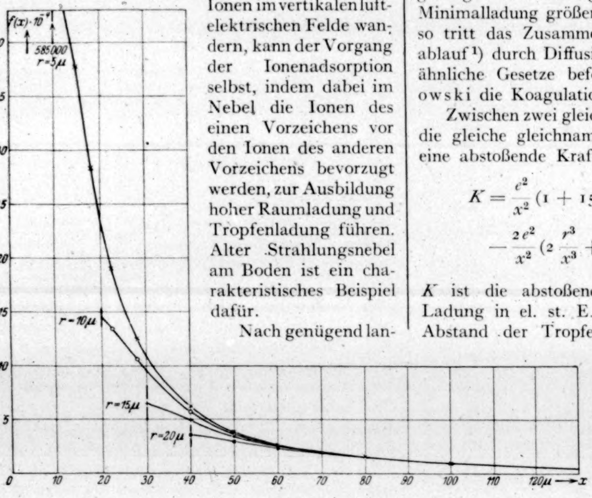


Fig. 1.

III. Berechnung der zur Beständigkeit des Nebels erforderlichen Tropfenladung.

Nach unserer Annahme soll die gleichnamige Tropfenladung durch elektrostatische Abstoßung ein Zusammenfließen verhindern. Die Annäherung der Tropfen wird bewirkt durch

1. Wärmebewegung der Tropfen (Diffusion, Brownsche Bewegung),

2. Strömungsstruktur (Turbulenz, Lamellenscherung).

Die Temperatur und der Bewegungszustand sowie die Tropfengröße bestimmen die Minimalladung, die das Zusammenfließen verhindern kann. Wird die wirkliche Ladung cet. par. kleiner als diese theoretische Minimalladung, etwa durch Adsorption von Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, oder wird etwa durch Steigerung der Strömungsstruktur die theoretische Minimalladung größer als die wirkliche Ladung, so tritt das Zusammenfließen ein, dessen Zeitablauf[1]) durch Diffusion und Strömungsstruktur ähnliche Gesetze befolgt wie nach Smoluchowski die Koagulation von Hydrosolen.

Zwischen zwei gleich großen leitenden Kugeln, die gleiche gleichnamige Ladung tragen, wirkt eine abstoßende Kraft[2]):

$$K = \frac{e^2}{x^2}\left(1 + 15\frac{r^6}{x^6} + 54\frac{r^8}{x^8} + \cdots\right) - \frac{2e^2}{x^2}\left(2\frac{r^3}{x^3} + \frac{3r^5}{x^5} + \frac{4r^7}{x^7} + \cdots\right) \quad (1)$$

K ist die abstoßende Kraft in Dyn, e die Ladung in el. st. E., r der Radius und x der Abstand der Tropfen in cm, gerechnet von Mittelpunkt zu Mittelpunkt. Ist der Abstand der Kugeln groß, so stellt die Formel das Coulombsche Gesetz dar. Sinkt der Abstand auf etwa das Sechsfache des Radius, so macht sich der störende Einfluß der Influenz bemerkbar. Er bewirkt eine Verminderung der abstoßenden Kraft. Fig. 1 gibt den Verlauf der Kraft $f(x) = \frac{K}{e^2}$, die zwei gleichnamig gleich hoch mit je einer el. st. E. geladene Kugeln erfahren, in Abhängigkeit vom Abstand x der Kugeln wieder, wobei der Radius r der Kugeln als Parameter eingeht. Bei den vier Kurven, die für die Radien 5, 10, 15 und 20 μ berechnet sind, erkennt man, daß die Kraft nicht proportional mit $\frac{1}{x^2}$ wächst, sondern langsamer, besonders bei großen Kugeln. Da, wo die Kurven links aufhören und der senkrechte Strich ge-

1) A. Wigand, Ann. d. Phys. **85**, 333, 1928; Zeitschr. f. Flugt. u. Motorl. **19**, 77, 1928; Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **15**, 185, 1929.

2) J. Wittenbecher, Diss. Halle 1925 (ungedruckt); A. Wigand, Physik. Zeitschr. **27**, 803, 1926.

1) Siehe Kapitel V.

2) A. Russel, Proc. Phys. Soc. **35**, 25, 1922; Geiger-Scheel, Hdb. d. Phys. **12**, 453, 1927.

zeichnet ist (bei $x = 2r$), tritt die Berührung der Kugeln ein. Es mag hier bemerkt werden, daß die Kraft bei gleichnamiger Ladung mit abnehmendem x auch abnehmen und sogar in eine Anziehung übergehen kann, nämlich dann, wenn die Ladungen der beiden Kugeln nicht mehr gleich groß sind, sondern ein bestimmtes Ladungsverhältnis überschritten wird.

Auch zwischen zwei gleichnamig gleich hoch geladenen Nebeltropfen wirkt eine Kraft, deren Betrag durch die Formel (1) bestimmt ist. Die Tropfen haben nämlich nicht nur kugelförmige Gestalt, sondern sie besitzen auch ausreichende Leitfähigkeit, da sie Meeressalze[1]) und andere Elektrolyte (wie z. B. Ammoniak, Oxyde von Stickstoff und Schwefel[2])) gelöst enthalten.

Da die auf einem Isolator influenzierten Polarisationsladungen eine Kraft K_1 erzeugen[3]), die sich zu der auf einem gleichen Leiter influenzierten Kraft K_2 verhält wie

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

und weil die Dielektrizitätskonstante ε des Wassers sehr hoch ($= 81$) ist, würde auch ohne Leitfähigkeit die abstoßende Kraft der Wassertropfen auf wenige Prozent genau durch die Formel (1) dargestellt.

Bei Nebel sind im cm^3 meist 100 bis 500 Tropfen enthalten. Bei 200 Tropfen pro cm^3 beträgt der mittlere Abstand 0,15 cm. Da wir aus der Fig. 1 sehen, daß eine merkliche abstoßende Kraft erst auftritt, wenn der Abstand 0,01 cm unterschreitet, so ist einleuchtend, daß wir die für die Vereinigung maßgebenden Vorgänge verfolgen können, wenn wir nur zwei Tropfen bei ihrer gegenseitigen Annäherung betrachten; denn die von anderen Tropfen ausgeübten Kräfte sind wegen der größeren Entfernung nur schwach und kompensieren sich zum größten Teil.

1. Annäherung der Tropfen durch die Wärmebewegung.

Es soll zunächst die Annäherung und Vereinigung der Tropfen nur durch die Wärmebewegung betrachtet werden. Das gilt dann nur für Luftruhe und laminare Strömung ohne Struktur, die beide bei Bodennebel vorkommen. Bei der Behandlung der Koagulation im Kapitel V,1 werden wir zwar sehen, daß eine solche thermische Vereinigung zweier Tropfen nur sehr selten zustande kommt und daher praktisch bedeutungslos ist. Da aber die Betrachtungsweise der thermischen Stabilisierung methodisches Interesse hat, soll sie hier doch ausgeführt werden.

In einer ruhenden Luftmasse haben wir folgende Verhältnisse: Die Nebeltropfen haben die gleiche, nur von der Temperatur abhängige mittlere kinetische Energie wie die Gasmolekeln. Zu dieser thermisch ungeordneten Bewegung addiert sich unter dem Einfluß der abstoßenden elektrostatischen Kraft eine gerichtete Bewegung, sobald zwei Tropfen sich einander nähern. Haben zwei Tropfen sich einander soweit genähert, daß die potentielle Energie, die sie auf Grund der abstoßenden elektrostatischen Kraft besitzen, gleich der kinetischen Energie der thermischen Annäherung ist, so können sie sich nicht mehr aufeinander zu bewegen. Je kleiner die Ladung und damit die abstoßende Kraft ist, um so näher können die Tropfen zusammen kommen. Soll ein Zusammenfließen gerade noch verhindert werden, so muß die abstoßende Kraft ausreichen, die Berührung der Tropfen zu verhindern. Ein Nebel ist also beständig, wenn die maximale potentielle Energie, die zwei Tropfen auf Grund ihrer Ladung haben können, gleich der bei der herrschenden Temperatur „maximal" möglichen thermischen Energie ist. Die zur Beständigkeit nötige Ladung ergibt sich also aus der Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m v^2_{\mathrm{max}} = \int_{x=0,15}^{x=2r} K\,dx; \qquad (2)$$

dabei bedeutet v^2_{max} das Quadrat der maximalen Tropfengeschwindigkeit. Für suspendierte Teilchen gilt ebenso wie für Molekeln die Formel[1])

$$\tfrac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{3}{2};$$

dabei ist $\overline{v^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, m die Masse des Teilchens, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und N die Loschmidtsche Anzahl der Molekeln im Mol.

$$\frac{R}{N} = 1{,}37 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{Erg/Grad}.$$

Um die mittlere Geschwindigkeit $\sqrt{\overline{v^2}}$ verteilen sich die Geschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz. Die „größte" Geschwindigkeit v_{max} zur Berechnung der maximalen

1) E. Kinch, Journ. Chem. Soc., London **51**, 92, 1887; G. Melander, Sur la Condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphere, Helsingfors 1897; Ann. d. Hydr. u. mar. Met., Köppenheft 1926, S. 65; H. Köhler, Medd. fr. Stat. Met.-Hydr. Anst., Stockholm, **2**, Nr. 5, 1925; **3**, Nr. 8, 1926; 37. Jahrber. d. Sonnblickvereins, 1928, S. 19; Met. Zeitschr. **46**, 409, 1929; F. Albrecht, 33. Jahrber. d. Sonnblickvereins, 1924, S. 11.

2) A. Wegener, Thermodynamik d. Atm. 1911, S. 242; A. Wigand, Met. Zeitschr. **30**, 10, 1913.

3) Graetz, Hdb. d. Elek. u. d. Mag. **1**, 185, 1920.

1) Siehe z. B. A. Einstein, Zeitschr. f. Elektroch. 1907, S. 41.

thermischen Energie, die in beständigem Nebel der maximalen elektrostatischen potentiellen Energie bei der Berührung gleich sein muß, läßt sich nicht genau angeben, weil die Wahrscheinlichkeitskurve bis zu unendlich großen Geschwindigkeiten verläuft. Demnach gibt es auch für den Übergang zwischen beständigem und unbeständigem Gebiet keine scharfe Grenze, ebenso wie auch bei den Hydrosolen, sondern der Übergang erfolgt allmählich. Wir wollen aber zur Vereinfachung eine „Stabilitätsgrenze" einführen, und zwar denjenigen Punkt, bis zu dem 95 Proz. aller Teilchen stabilisiert werden. Dazu müssen 95 Proz. aller Teilchen eine kleinere Geschwindigkeit haben als das gewählte v_{max}. Dies v_{max} ergibt sich nach der Maxwellschen Kurve[1]) zu $v_{max} = \sqrt{3\,\overline{v^2}}$. Die in dieser Wahl liegende Willkür ist deshalb gering und unbedenklich, weil nach dem Verlauf der Wahrscheinlichkeitskurve an dieser Stelle eine Veränderung von v_{max} den Prozentsatz der stabilisierten Tropfen nur relativ wenig ändert.

Wir können also setzen

$$\frac{3}{2} m\,\overline{v^2} = \int_{x=0,15}^{x=2r} K\,dx\,. \tag{3}$$

Die linke Seite der Gleichung wird bei $T = 293^0$ absol. gleich $1,8 \cdot 10^{-13}$; dieser Wert ändert sich nur um 3 bis 4 Proz. bei Veränderung der Temperatur um 10^0.

Bei der Bildung des Integrals von K über dx nach der Gleichung (1) brauchen wir auf der rechten Seite nur die ersten Glieder der Klammern zu berücksichtigen. Der hierdurch entstehende Fehler wird kaum größer als 3 Proz. Dann ist:

$$\int_{x=0,15}^{x=2r} K\,dx = e^2 \int_{x=0,15}^{x=2r} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{4\,r^3}{x^5}\right) dx$$

$$= e^2 \left[\frac{r^3}{x^4} - \frac{1}{x}\right]_{0,15}^{2r} = e^2 \left[\left(\frac{r^3}{16\,r^4} - \frac{1}{2\,r}\right) - \left(\frac{r^3}{0,15^4} - \frac{1}{0,15}\right)\right].$$

Da x bei 0,15 bedeutend größer als bei $2r$ ist, sieht man, daß der mittlere Abstand der Tropfen die Energie des elektrischen Feldes und damit die Beständigkeit des Nebels nur wenig beeinflußt. In der Tat beobachtet man oft, daß es aus dünnen Wolken mit kleiner Tropfenzahl regnet[2]), während Wolken großer Dichte beständig sein können.

1) O. E. Meyer, Kinet. Theorie der Gase, S. 40, 1877.

2) Siehe z. B. A. Schmauß u. A. Wigand, Die Atmosphäre als Kolloid, 1929, S. 51.

In der Tab. I ist für die Radien zwischen $r = 3$ und $25\,\mu$ der Wert des Integrals $\int_{x=0,15}^{x=2r} f(x)\,dx$ und die zur Stabilisierung nötige Anzahl von Elementarladungen $n = \frac{e}{4,77 \cdot 10^{-10}}$ (thermische Grenzladung) zusammengestellt. Um

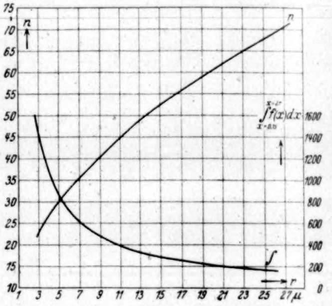


Fig. 2.

eine Interpolation zu ermöglichen, sind die Werte dieser Tabelle in Fig. 2 durch Kurven verbunden.

Tabelle I.

r	$\int f(x)\,dx$	n	r	$\int f(x)\,dx$	n
$3\,\mu$	1460	23	$10\,\mu$	430	43
$4\,\mu$	1090	27	$13\,\mu$	330	49
$6\,\mu$	720	33	$16\,\mu$	270	54
$8\,\mu$	540	38	$20\,\mu$	210	61
			$25\,\mu$	170	68

2. Annäherung der Tropfen durch Strömungsstruktur.

Nebeltropfen können zusammenfließen, auch wenn sie mehr als die thermische Grenzladung besitzen, nämlich falls sie durch die Struktur der Luftströmung aufeinander zugetrieben werden. Solche Strömungsstruktur kann turbulenter Art (grobwirbelig) sein oder auch auf scherender Bewegung[1]) benachbarter Blätter (Lamellen) des Mediums beruhen.

Wir denken uns einen Tropfen als ruhend und um ihn einen Zylinder derart ausgeschnitten, daß die Symmetrieachse des Zylinders mit der lamellaren Strömung parallel ist und zum Geschwindigkeitsgefälle senkrecht steht; in dem betrachteten Raumgebiete soll das Geschwindig-

1) Vgl. M. v. Smoluchowski (l. c.), der berechnet hat, wie die Koagulationsgeschwindigkeit von Hydrosolen durch Umrühren beeinflußt wird; ferner Kapitel V, 2 unserer Abhandlung.

keitsgefälle konstant sein. Die Zeichnungsebene der Fig. 3 ist durch die Zylinderachse und die Richtung des Geschwindigkeitsgefälles gelegt. An den beiden Seiten des Zylinders, die in der Richtung des Geschwindigkeitsgefälles liegen, hat dann die Geschwindigkeit relativ zur Achse ihren größten Wert $\pm V$. Ein anderer Tropfen kann sich mit dem als ruhend betrachteten Tropfen vereinigen, wenn er sich gegen ihn bewegt und

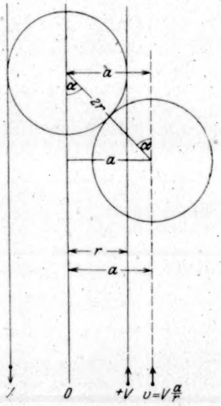


Fig. 3.

in den Zylinder hineinragt. Befindet er sich ganz in dem Zylinder, so hat er keine Relativbewegung gegen den ersten Tropfen. Ragt er nur ganz wenig in den Zylinder hinein, so hat er nahezu die doppelte Geschwindigkeit wie die Grenze, also fast $2V$. Obgleich die Luft um die Tropfen herum ausweicht, werden diese doch nicht von ihr mitgenommen, weil die kinetische Energie der Tropfen eine wesentliche Änderung ihrer Bewegungsrichtung verhindert, wie Albrecht[1]) in anderem Zusammenhange gezeigt hat.

Durch die Kraft der Strömung wird also der zweite Tropfen gegen das elektrische Feld des ersten angedrückt. Die Kraft beträgt nach Kirchhoff-Stokes $6\pi\eta r v$, wenn η die Zähigkeit der Luft, r der Radius der Tropfen und v die Geschwindigkeit der Strömung am Mittelpunkt des bewegten Tropfens ist. Für die Vereinigung wirksam ist davon die zentral von einem Tropfen zum andern gerichtete Komponente. Wenn α der Winkel zwischen der Zylinderachse und der zentralen Verbindungslinie der Tropfen ist, hat die zentrale Komponente der Strömungskraft den Wert $Z = 6\pi\eta r v \cos\alpha$.

1) F. Albrecht, 35. Jahresber. des Sonnblick-vereins, 1926, S. 28.

Der Tropfen wird nur so lange von der Strömung bewegt, bis die elektrostatische abstoßende Kraft des elektrischen Feldes gleich dieser zentralen Komponente ist. Eine Vereinigung kann nur dann stattfinden, wenn direkt am Tropfen, also für eine Entfernung der Tropfenmittelpunkte gleich $2r$, die zentrale Komponente der Strömungskraft die elektrische Kraft überwiegt.

Für v können wir schreiben $v = V\frac{a}{r}$, wenn a der Abstand des bewegten Tropfenmittelpunktes von der Zylinderachse ist. $\cos\alpha$ ist aber, wenn sich die Tropfen berühren,

$$\cos\alpha = \frac{\sqrt{4r^2 - a^2}}{2r},$$

so daß wir die zentrale Komponente schreiben können

$$Z = 6\pi\eta V \frac{a\sqrt{4r^2 - a^2}}{2r}.$$

Man sieht, daß die Komponente sowohl bei $a = 0$, als auch bei $a = 2r$ gleich 0 wird. Ihr Maximum (bei $a = a_m$) hat sie dort, wo ihr Differentialquotient nach a gleich 0 ist:

$$\frac{dZ}{da} = 6\pi\eta V\left[\frac{\sqrt{4r^2 - a_m^2}}{2r} - \frac{a_m^2}{2r\sqrt{4r^2 - a^2}}\right] = 0$$

$$\sqrt{4r^2 - a_m^2} = \frac{a_m^2}{\sqrt{4r^2 - a_m^2}}$$

$$a_m = r\cdot\sqrt{2}\,.$$

Die maximale Kraft, die die Tropfen zu vereinigen sucht, wird also

$$Z_m = 6\pi\eta\frac{dv}{da}r^2; \qquad \text{denn } V = \frac{dv}{da}\cdot r.$$

Über das bei Strömungsstruktur auftretende Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dv}{da}$ ist nicht viel bekannt. Am eingehendsten sind die Untersuchungen darüber von W. Schmidt[1]). Auf Seite 99 dieser Arbeit über die Struktur des Windes wird angegeben, daß ein Geschwindigkeitsgefälle von 0,5 m/sec pro m nicht zu selten vorkommt und das Maximum in einer Reihe stetiger Geschwindigkeitsänderungen darstellt; die mittlere Windgeschwindigkeit war hier rund 2 m/sec. Mangels anderer Angaben wollen wir annehmen, daß dieses auf der Strecke von 1 m beobachtete Geschwindigkeitsgefälle auch im Kleinen bis auf Strecken von wenigen mm der Größenordnung nach gilt, daß wir also linear interpolieren dürfen.

Nach allen vorliegenden Erfahrungen nimmt die Strömungsstruktur und damit auch das Ge-

1) W. Schmidt, Wien. Ber. (IIa) **138**, 85, 1929; vgl. auch die Anmerkung am Schlusse von Kapitel V, 2.

schwindigkeitsgefälle mit der Windstärke zu. Die Untersuchungen von Barkow[1]) haben gezeigt, daß die Größe der Strukturelemente ungefähr der Windgeschwindigkeit proportional ist. Die nächstliegende, einfachste Annahme ist die, daß auch das Geschwindigkeitsgefälle der Windgeschwindigkeit proportional ist. Da dies aber nicht mehr als eine Näherungsannahme ist, dürfen wir nur eine größenordnungsmäßige Richtigkeit der auf diese Weise berechneten Grenzladungen erwarten.

Mit diesen Annahmen und dem Schmidtschen Zahlenwerte wird das Geschwindigkeitsgefälle

$$\frac{dv}{da} = 0{,}25 \cdot W,$$

wobei W die Windgeschwindigkeit in m/sec ist; und der Maximalwert der zentralen Kraftkomponente wird: $Z_m = 6\pi\eta r^2 \cdot 0{,}25 \cdot W$.

Wir müssen nun also diese Kraftkomponente Z_m gleich der durch Gleichung (1) und Fig. 1 gegebenen elektrischen Kraft $K = e^2 f(x)$ bei der Berührung der Tropfen $(x = 2r)$ setzen:

$$Z_m = K_{x=2r} = e^2 f(2r)$$

und erhalten aus dieser Gleichung die Strömungsgrenzladung e, d. h. die kleinste Ladung, die eine Vereinigung der Tropfen verhindern kann. Findet die Vereinigung nicht an der Stelle maximaler Strömungskraft statt, so kann sie niemals stattfinden. Die elektrische Kraft bewirkt ein seitliches Ausweichen des bewegten Tropfens aus dem Zylinder.

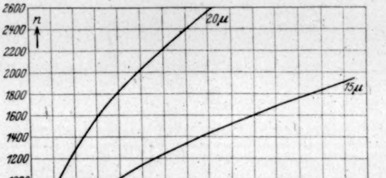


Fig. 4.

Die Strömungs-Grenzladung ist:

$$e = r \cdot \sqrt{\frac{1{,}5 \cdot \pi \cdot \eta}{f(2r)}} \cdot \sqrt{W}.$$

1) E. Barkow, Met. Zeitschr. **32**, 97, 1915.

Da $f(2r)$ ungefähr mit $\frac{1}{r^2}$ proportional ist, wächst die Grenzladung e annähernd mit r^2. Smoluchowski (l. c.) hat den Einfluß des Umrührens auf die Koagulationsgeschwindigkeit von Hydrosolen berechnet; er findet in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß auch die Koagulationsgeschwindigkeit mit der Teilchengröße stark wächst, nämlich prop. r^3.

Aus der vorstehenden Formel sind die Werte der Tab. II und der Fig. 4 für die Strömungs-Grenzladung, ausgedrückt in der Anzahl Elementarladungen $n = \frac{e}{4{,}77 \cdot 10^{-10}}$, berechnet.

Tabelle II.

$r =$	5 μ	10 μ	15 μ	20 μ
$W =$ 1 m/sec	39	157	360	640
4	78	314	720	1280
9	117	471	1080	1920
16	156	628	1440	2560
25	195	785	1800	3200

Wir haben diese Grenzladung des Strömungseinflusses gewonnen, indem wir die Kraft, mit der die Tropfen von der Strömung zueinander geführt werden, gleich der maximalen elektrischen Kraft setzten. Dies ist aber nur dann berechtigt, wenn nicht noch andere, die Vereinigung erstrebende Kräfte vom elektrischen Feld zu überwinden sind. Eine solche Kraft ist die Trägheit des bewegten Tropfens. Wird er nämlich mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt (z. B. mit $v = V\frac{am}{r} = V\sqrt{2}$, d. i. die Geschwindigkeit, für deren zentrale Komponente die Grenzladung berechnet wurde), so ist vor dem Erreichen der Berührungsstelle die kinetische Energie der Relativbewegung $\frac{1}{2}$ m $2V^2$ zu vernichten. Erst wenn diese gleich null geworden ist, tritt die reine Kirchhoff-Stokessche Kraft auf, die von der elektrischen Kraft kompensiert werden muß. Es wäre denkbar, daß die elektrische Kraft wohl zu dieser Kompensation, aber nicht zur Überwindung der Trägheit ausreicht. Ein Beispiel wird diese Bedenken zerstreuen:

Die kinetische Energie ist bei großen Windgeschwindigkeiten am größten, da sie mit W^2 wächst. Die Grenzladung, in deren Feld die kinetische Energie vernichtet werden muß, ist aber bei großen Windgeschwindigkeiten relativ am kleinsten, da sie nur mit $\sqrt{W}$ wächst. Wir rechnen also für den ungünstigen Fall großer Windgeschwindigkeit ($W = 32$ m/sec) und eines großen Tropfens mit großer Trägheit ($r = 20\,\mu$):

$$E_{\text{kinet.}} = \frac{1}{2}\,\frac{4}{3}\,\pi r^3 \left(0{,}25 \cdot 32 \cdot r \cdot \sqrt{2}\right)^2 = 8{,}6 \cdot 10^{-12}.$$

Da die zu dieser Windgeschwindigkeit gehörige Grenzladung gleich $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ el. st. E. ist, wird

$$E_{\text{elektr.}} = e^2 \cdot \int_{x=0,15}^{x=2r} f(x)\,dx = 610 \cdot 10^{-12} = 71 \cdot E_{\text{kinet.}} \cdot$$

Diese Rechnung zeigt, daß die kinetische Energie bzw. die Trägheitskräfte gegen die Kirchhoff-Stokessche Kraft in den Hintergrund treten.

Eine Tropfenladung, die kleiner als die Grenzladung für den herrschenden Wind ist, braucht nicht gleich eine schnelle Koagulation des ganzen Nebels zur Folge zu haben. Die Koagulation wird vielmehr zunächst an den Rändern der Turbulenzkörper, wo großes Geschwindigkeitsgefälle herrscht, eintreten. Hier wird sich also zunächst eine Lichtung zeigen, die den Nebel schwadig erscheinen läßt. Wegen der Beständigkeit der Turbulenzkörper wird das weitere Fortschreiten der Koagulation nur durch Austausch von Tropfen aus dem Innern der Turbulenzkörper gegen die Ränder aufrechterhalten. Es kann also auch Nebel, der eine kleinere Ladung hat als die ihm nach dem bestehendem Wind zukommende Grenzladung, im ganzen doch ziemlich trocken sein; denn der räumliche Anteil der Randgebiete der Turbulenzkörper mit hohem Geschwindigkeitsgefälle kann klein sein gegen das ganze Nebelgebiet.

Man sieht aus den Tab. I und II und den Fig. 2 und 4, daß beim Zusammenfließen von Tröpfchen die Beständigkeit wächst; denn bei der Vereinigung der Tröpfchen wächst die Ladung wesentlich stärker als die Grenzladung; wird der Tropfenradius r durch mehrfaches Zusammenfließen verdoppelt, so wächst die Ladung auf das 8 fache, die thermische Grenzladung auf das 1,4 fache, die Strömungs-Grenzladung auf das 4 fache. Daher kann kleintropfiger, unbeständiger Nebel, wenn er durch Zusammenfließen eine bestimmte Tropfengröße erreicht hat, beständig werden, ohne daß ein besonderer Ladungsvorgang daran beteiligt gewesen ist. Aus diesem Gesichtspunkte sind zum Verständnis der Köhlerschen Gesetze der Tropfengrößen im Nebel Aufschlüsse zu erwarten.

Es ist hier vielleicht von Interesse, die maximal wirksame Relativgeschwindigkeit $v_{\text{ström.}}$ von Tropfen gegeneinander bei Strömungsstruktur zu vergleichen mit den thermischen Maximalgeschwindigkeiten $v_{\text{therm.}}$ der Tropfen (Tab. III); die erstere ist: $v_{\text{ström.}} = r\sqrt{2} \cdot 0{,}25 \cdot W = 0{,}35\, rW$. Die Windgeschwindigkeit W wird in m/sec, die Tropfengeschwindigkeit v in cm/sec ausgedrückt.

Tabelle III.

r	4	8	15	20	μ
$\frac{v_{\text{ström.}}}{W}$	1,3	2,6	5,2	7	$\cdot 10^{-4}$ cm/sec
$v_{\text{therm.}}$ (bei 20° C.)	37	13	5	3	$\cdot 10^{-3}$ cm/sec

IV. Experimentelle Prüfung der Beständigkeitstheorie.

Die Ergebnisse der Theorie sollen jetzt mit den Resultaten der Messungen von Wigand und Wittenbecher[1]) verglichen werden (Tab. IV). Die gemessenen großen Tropfenladungen entsprechen nach Arendt und Kallmann der Größenordnung ($n = 1000$ für $r = 10\,\mu$), die bei der Aufladung in unipolar ionisierter Luft maximal zustande kommen kann, sind also zunächst vom Standpunkte des Aufladungsmechanismus aus plausibel.

Bei den Versuchen Nr. 1—5 sind in beständigem Nebel Tropfenladungen gefunden worden, die auch bei stärkerem Wind genügen würden, ein Zusammenfließen zu verhindern. Für Nr. 6 in beständigem Nebel reicht die Tropfenladung bei zwei Messungen bis an die Größenordnung heran, die man bei voller Wirkung des Strömungseinflusses als maximale Grenzladung findet; bei zwei anderen Messungen ist die gefundene Ladung kleiner als die Strömungsgrenzladung. Da dieser Nebel durchweg beständig war, kann der Strömungseinfluß bei ihm nicht den größtmöglichen räumlichen Anteil gehabt haben.

Die Versuche Nr. 7—9 betreffen unbeständigen, koagulierenden Nebel. Bei Nr. 7 liegt die zuerst gefundene Tropfenladung bereits unter der thermischen Grenzladung und nimmt dann ständig ab; damit geht ein verstärktes Zusammenfließen der Tropfen parallel, der Nebel geht in Regen über.

Der umgekehrte Fall liegt bei Nr. 8 vor: anfangs starke Koagulation mit Tropfenladungen weit unter der thermischen Grenzladung; sodann abnehmende Koagulation mit zunehmender Tropfenladung, die jetzt die thermische Grenzladung übersteigt, aber noch nicht die maximale Strömungs-Grenzladung erreicht; der Nebel wird ziemlich beständig wegen des offenbar geringen räumlichen Anteils der Strömungsstruktur an der Koagulation.

Im Versuch Nr. 9 für koagulierenden Nebel ist die gemessene Tropfenladung von der gleichen Größenordnung wie die thermische, aber wesentlich kleiner als die Strömungsgrenzladung, und

1) J. Wittenbecher, Diss. Halle 1925 (ungedruckt); A. Wigand, Physik. Zeitschr. **27**, 803, 1926.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Nebelart, Dichte, Sichtweite	Beständigkeitsmerkmale	Wind m/sec	Tropfenradius μ	Gemessene Tropfenladung El.-Lad.	Grenzladung berechnet für	
						Wärmebewegung	Wärmebewegung u. Strömungsstruktur (max. Größenordnung)
			W	r	n	n_{therm}	$n_{therm} + n_{ström}$
1.	Antizykl., Schwaden, Sichtweite 50 bis 200 m, stark wechselnd	trocken	1	10,46	+ 720	43	213
2.	Antizykl., dicht	trocken	0	6,75	+ 346	35	35
3.	Antizykl., Sichtweite 400 bis 500 m	trocken	2	10,61	+ 690	44	274
4.	Antizykl., Sichtweite wechselnd 200 bis 500 m	trocken	2	11,91	+ 1719	47	347
5.	Antizykl., Sichtweite etwa 600 m; 5 Stunden nach Versuch Nr. 4	trocken	böig bis 3	11,91	− 2222	47	402
6.	Zykl., Sichtweite anfangs 400 m, dann mehr. Nebeleinbruch mit Sichtweite 20 bis 50 m; Versuchsdauer 5 Stunden	trocken „	2 „	9,95 „	+ 58 + 308 + 249 + 131	43 „	263 „
7.	Antizykl., Sichtweite schwankend 50 bis 100 m; Versuchsdauer 4 Stunden	sehr feucht, am Schluß Übergang in feinen Regen	0 bis 1	14,14	+ 42 + 14 + 4	51	bis 371
8.	Antizykl., Schwaden, Sichtweite 20 bis 80 m	anfangs sehr feucht, später trockener	böig bis 3	9,67	+ 8 + 10 + 8 + 102 + 58	42	302
9.	Zykl. (Kälteeinbruch), Dichte sehr ungleichmäßig; Versuchsdauer 4 Stunden	sehr feucht	1	14,14	− 30 + 57	51	371

sie wechselt das Vorzeichen, wodurch in den Grenzgebieten der entgegengesetzt geladenen Schwaden besonders starke Koagulation und ungleichmäßige Nebeldichte entstehen muß.

Diese Versuche sind durchweg eine quantitative Bestätigung der elektrostatischen Beständigkeitstheorie. Die Tropfenladungsmessungen wurden ausgeführt durch Bestimmung der mittleren Ladung und der Anzahl der Tropfen, die in einem Meßkondensator aufgefangen wurden.

Ein anderes Verfahren wird zurzeit von uns ausgearbeitet, nach dem man mit einer neuen Methode aus Raumladung und Tropfenzahl im Nebel die Tropfenladung bestimmt. Bisher wurden drei Versuche bei einem Wind von weniger als 1 m/sec gemacht mit folgendem Ergebnis:

Tabelle V.

Versuch Nr.	Nebel	gemessene Tropfenladung n
1	trocken	+ 400
2	trocken	+ 80
3	naß	0

Auch diese Versuche bestätigen, daß für die Beständigkeit des Nebels das Verhältnis der Tropfenladung zur Grenzladung unserer Theorie maßgebend ist.

Köhler hat durch Versuche gefunden, daß die Häufigkeit der Tropfengrößen im Nebel und damit ihre Beständigkeit von der Windgeschwindigkeit abhängt: Je größer die Wind

geschwindigkeit, um so kleiner sind die häufigsten Tropfenradien. Dies Ergebnis stimmt mit dem Gang unserer Tab. II überein. Köhler[1]) gibt Kurven, aus denen man die Radien der größten Tropfen entnehmen kann, die bei den verschiedenen Windgeschwindigkeiten eben noch auftreten. In unserer Fig. 4 kann man durch Interpolation nachsehen, welche Ladungen diese Tropfen mindestens gehabt haben müssen, um stabil zu sein, wenn in der ganzen Nebelmasse die angenommene Windstruktur herrschte. Man erhält die in der Tab. VI zusammengestellten Werte der Strömungs-Grenzladung $n_{\text{ström}}$. Darunter steht die Größenordnung der Höchstladungen $n_{\max}$, die nach Arendt und Kallmann bei der Aufladung der Tröpfchen in unipolar ionisierter Luft erreicht werden können. Die für die Köhlerschen Versuche von uns gefundenen Ladungswerte $n_{\text{ström}}$ liegen befriedigenderweise unter diesen Höchstladungen $n_{\max}$; wie weit sie von den wirklichen Ladungen erreicht wurden, hängt ab vom räumlichen Anteil der Strömungsstruktur bei diesen Versuchen.

Tabelle VI.

Wind m/sec	25	20	16	14	12
r μ	8	9	10	15	17
$n_{\text{ström}}$	580	590	620	1300	1440
$n_{\max}$	800	900	1000	1500	1700

Da man aus den Tropfenladungsmessungen schließen kann, daß derartige Ladungen in der Natur wirklich vorkommen, kann auch dieses Resultat als Stütze der Auffassung gelten, daß die Vereinigung der Tropfen beständiger Wolken und Nebel durch elektrostatische Kräfte verhindert wird.

V. Die Koagulation.

1. Koagulation durch Wärmebewegung.

Wir wollen nun nach der Smoluchowskischen Theorie die Koagulation einer ungeladenen Regenwolke betrachten, und zwar zunächst die Koagulation durch die Wärmebewegung. Koagulierende Wolken (Nimbuswolken) haben meist einen sehr hohen Wassergehalt und große Tropfen. Wir rechnen mit einem Wassergehalt von 8 g/m³ und einem Tropfenradius $r = 3 \cdot 10^{-3}$ cm; das sind die größten Tropfen, die Köhler[1]) in Wolken gemessen hat.

Smoluchowski[2]) gibt in der Formel $(17)_1$ für die Änderung der Anzahl der Primärteilchen (Elementartropfen) die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{d\nu_1}{dt}$$
$$= -D_{11}R_{11}\nu_1^2 - D_{12}R_{12}\nu_1\nu_2 - D_{13}R_{13}\nu_1\nu_3 - \cdots$$

ν_1 ist die Anzahl der Primärteilchen im cm³ ($\nu_1 = 70/\text{cm}^3$ in unserem Falle), ν_n die Anzahl der n fachen Teilchen ($n = 1, 2, 3, \ldots$), D_{1n} die Summe der Diffusionskoeffizienten eines einfachen und eines n-fachen Teilchens, R_{1n} die Summe der Wirkungsradien eines einfachen und eines n-fachen Teilchens. Köhler[1]) weist darauf hin, daß der Wirkungsradius zweier Tropfen nicht einfach die Summe der beiden Wirkungsradien ist, sondern daß er vom Verhältnis der beiden Tropfenradien abhängt; nur für nahezu gleich große Tropfen hat der Wirkungsradius nach Köhler einen so großen Wert, daß Koagulation stattfinden kann, während er für verschieden große Tropfen wesentlich kleiner sein soll. Dies ist schwer verständlich. Wir versuchen im Abschnitt 3 dieses Kapitels eine andere Erklärung für das vorwiegende Zusammenfließen gleich großer Tropfen.

Durch die Beschränkung auf gleich große Tropfen vereinfacht sich die Formel dahin, daß für den Beginn der Koagulation nur das erste Glied der rechten Seite übrig bleibt:

$$-\frac{d\nu_1}{dt} = 4\pi D_{11} R_{11} \nu_1^2.$$

Wir nehmen zunächst an, daß bei der Berührung Vereinigung eintritt, daß also $R_{11} = 2r$ ist. Der Diffusionskoeffizient eines einfachen Teilchens ist:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = 4 \cdot 10^{-9}, \qquad D_{11} = 2D.$$

Dabei ist

$R = 8{,}3 \cdot 10^7$ die Gaskonstante,
$T = 280^0$ die absolute Temperatur,
$N = 6 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl,
$\eta = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ die Zähigkeit der Luft,
$r = 3 \cdot 10^{-3}$ der Teilchenradius.

Die mittlere Abnahme der Anzahl der Primärteilchen im cm³ pro sec ergibt sich also für den Beginn der Koagulation zu

$$-\frac{d\nu_1}{dt} = 4\pi \cdot 2D \cdot 2r \cdot 70^2 = 3 \cdot 10^{-6};$$

d. h. ein Teilchen verschwindet im Mittel alle

$$300000 \text{ sec} = 3^1/_2 \text{ Tage}.$$

Wir sehen also, daß das Regnen allein durch den Einfluß der Wärmebewegung nicht eintreten kann. Die thermische Grenzladung hat

1) H. Köhler, Medd. f. St. Met.-Hydr. Anst., Stockholm, **2**, Nr. 5, 28 u. 29, 1925.
2) M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 129, 1918.

1) H. Köhler, Met. Zeitschr. **44**. 44. 1927.

daher für die Koagulation keine praktische Bedeutung, weil auch ungeladene Tropfen durch die Wärmebewegung zu selten zusammenstoßen. Bei Luftruhe ist also der Nebel immer trocken.

2. Koagulation durch Strömungsstruktur.

Die Koagulation des Wasser-Aerosols kann also nur durch Umrühren, d. h. durch Strömungsstruktur eintreten. Auf S. 156 der zitierten Arbeit gibt Smoluchowski für die mittlere Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre eines Teilchens durchstoßenden Teilchen die Formel:

$$n = \frac{4}{3} R^3 \nu \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Da im cm³ ν Teilchen enthalten sind, ist die mittlere Anzahl der Teilchen, die pro Sekunde im cm³ verschwinden, weil sie in die Wirkungssphäre irgendwelcher Teilchen gelangen:

$$-\frac{d\nu}{dt} = \nu n = \frac{4}{3} R^3 \nu^2 \frac{\partial u}{\partial z}.$$

R und ν haben die gleiche Bedeutung wie früher, und $\frac{\partial u}{\partial z}$ ist das Geschwindigkeitsgefälle.

Hierfür wurde von uns nach den Messungen von W. Schmidt der Wert $0{,}25 \cdot W$ angenommen, wobei W die Windgeschwindigkeit im m/sec ist (Kapitel III). Ob in Regenwolken das Geschwindigkeitsgefälle den gleichen Betrag hat wie am Boden, ist nicht bekannt. Man kann jedoch nach der Böigkeit, die man im Flugzeug auch in größeren Höhen antrifft, annehmen, daß die Böigkeit im Regenwolkenniveau der am Boden gemessenen gleich ist. Für die mittlere Geschwindigkeit der Regenwolken setzen wir $W = 6$ m/sec ein, so daß $\frac{\partial u}{\partial z} = 1{,}5$ wird.

$$-\frac{d\nu}{dt} = \frac{4}{3} \cdot (6 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 4900 \cdot 1{,}5 = 2{,}1 \cdot 10^{-3}/\text{cm}^3\,\text{sec}.$$

Ein Tropfen verschwindet also im Mittel alle 480 sec = 8 min.

Diese Zeit als Maß der Koagulationsgeschwindigkeit mag lang erscheinen; sie ist aber nicht zu lang, da sie ausreicht zur Erzeugung ergiebiger Niederschläge. Das zeigt die folgende Berechnung, die von der Verwendung gemessener Werte des Geschwindigkeitsgefälles der Strömungsstruktur absieht und unabhängig davon nur aus dem gemessenen mittleren Niederschlag von gleichförmigem Regen diese mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen bestimmt.

Dazu betrachten wir zunächst die Vorgänge in einer koagulierenden Wolke. Eine gleichförmig regnende Wolke im aufsteigenden Luftstrom befindet sich einige Zeit lang in einem stationären Gleichgewichtszustande derart, daß das ausfallende Wasser durch Neubildung von Primärtropfen ergänzt wird. Dann können wir die Zahl der Primärtropfen im cm³ als konstant ansehen.

Nach den Registrierungen, die in Groß-Borstel bei gleichförmigem Regen gemacht wurden, ergibt sich eine mittlere Regenhöhe von etwa 0,7 mm pro Stunde. Messungen der Schichtdicke von Nimbuswolken ergaben im Mittel 900 m, so daß aus einer Regenwolke

$$2{,}2 \cdot 10^{-10}\ \text{g/sec. cm}^3$$

Wasser fallen.

Die Anzahl der Tropfen vom Radius $r = 3 \cdot 10^{-3}$ cm, die pro Sekunde im cm³ mit gleich großen Tropfen zusammenstoßen, ist dann:

$$\frac{2{,}2 \cdot 10^{-10}}{{}^4/_3\,\pi\,(3 \cdot 10^{-3})^3}.$$

Der reziproke Wert hiervon ergibt 520 sec für die mittlere Zeit, in der ein Tropfen dieser Größe aus einem cm³ einer Regenwolke verschwindet.

Die Berechnung nach der Strömungstheorie lieferte den Wert 480 sec. Dabei war der Anfang der Koagulation berechnet worden. Der Wert ist daher etwas kleiner, das heißt die Koagulationsgeschwindigkeit größer, als sich nach der Berechnung beim stationärem Gleichgewicht ergibt. Der eingesetzte Zahlenwert des Tropfenradius ist für diesen Vergleich bedeutungslos, da die Koagulationszeit in beiden Fällen proportional r^3 ist.

Trotz der Willkür, die in der Vorgabe des Wassergehalts, des Geschwindigkeitsgefälles und in der Annahme ungeladener Tropfen liegt, kann doch die gute Übereinstimmung der Größenordnung beider Werte als Bestätigung dafür gelten, daß es berechtigt ist, beim Problem der Koagulation und Beständigkeit die Wolke als Aerosol zu behandeln. Eine Rechnung zeigt, daß die Koagulationszeit nur um 20 Proz. wächst, wenn die Tropfen die halbe Grenzladung haben.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, welch große Bedeutung der Strömungsstruktur zukommt, und wie wichtig es wäre, exakte Messungen dieser Größe auch in Bodenferne auszuführen[1]).

1) Anmerkung bei der Korrektur: Die Veröffentlichung von P. Moltchanoff (Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **16**, 152, 1930) gibt zum ersten Male die Möglichkeit, das Geschwindigkeitsgefälle in einigen 100 m Höhe über dem Boden aus Drachenregistrierungen abzuschätzen. Danach kommt die von uns aus den W. Schmidtschen Beobachtungen am Boden entnommene Größe des Geschwindigkeitsgefälles (0,25 mal Windgeschwindigkeit in m/sek) sowohl in der Nähe des Bodens wie in einigen 100 m Höhe häufig vor.

3. Die Bedeutung einer trennenden Luftschicht für die Koagulation gleich- und verschieden-großer Tropfen.

Wenn man von gleichen zu ungleichen Tropfen übergeht, so ändert sich die vereinigende Kraft, weil zu den früher behandelten Fällen, bei denen die Wärmebewegung und die Strömungsstruktur die Vereinigung bewirken, der Fall tritt, daß ein größerer Tropfen auf Grund seiner höheren Fallgeschwindigkeit auf einen kleineren trifft. Verschieden-große Tropfen sollten sich also besonders leicht vereinigen, während doch Köhler[1]) nachgewiesen hat, daß vorwiegend nahezu gleichgroße Tropfen zur Vereinigung gelangen.

Nimmt man nun mit Lenard[2]) an, daß eine Luftschicht, die auf der Oberfläche der Tropfen sitzt, vor der Vereinigung von der Berührungsstelle verdrängt werden muß, so ist es möglich, das Vorwiegen der Koagulation gleich-großer Tropfen auf folgende Weise zu erklären:

Bei langsamer Annäherung ist der Widerstand der trennenden Luftschicht sehr klein. Sie kann daher besonders beim Bestehen elektrischer Kräfte verdrängt werden. Ist dagegen die Relativgeschwindigkeit der Tropfen groß, so kann die Luft zwischen den Tropfen als Polster wirken. Das Zusammentreffen der Tropfen wird dann zum halbelastischen Stoß, dessen Dauer zum völligen Verdrängen der Luft nicht ausreicht.

Die Relativgeschwindigkeiten, die durch den Unterschied der Fallgeschwindigkeit ungleichgroßer Tropfen auftreten, sind nämlich bedeutend größer als die durch Strömungsstruktur hervorgerufenen Relativgeschwindigkeiten benachbarter Tropfen. Wir wollen zwei Tropfen betrachten, deren Radien nur um 10 Proz. voneinander abweichen. Da die Fallgeschwindigkeit dem Quadrat des Radius proportional ist, sind die Relativgeschwindigkeiten bei großen Tropfen besonders groß. Aber schon ein Tropfen vom Radius 5,5 μ fällt bereits um $7 \cdot 10^{-2}$ cm/sec schneller als ein Tropfen vom Radius 5,0 μ.

Die Relativgeschwindigkeit benachbarter Tropfen durch Strömungsstruktur ist bedeutend kleiner. Bei einer mittleren Geschwindigkeit der Regenwolken von $W = 6$ m/sec wird die maximal wirksame Relativgeschwindigkeit durch Strömungsstruktur für Tropfen von Radius 5 μ (vgl. Tab. III): $0{,}35 \cdot rW = 1 \cdot 10^{-3}$, also nur der 70. Teil des vorstehend berechneten Wertes der relativen Fallgeschwindigkeit.

Es ist also denkbar, daß bei Strömungsstruktur ein Verdrängen der trennenden Luftschicht auf der Tropfenoberfläche und damit eine Vereinigung der zusammentreffenden gleichgroßen Tropfen noch möglich ist, daß jedoch beim Übersteigen einer gewissen Relativgeschwindigkeit beim Fallen verschieden-großer Tropfen ein Abprallen an der Luftschicht stattfindet, wodurch die Vereinigung dieser Tropfen verhindert wird.

Auch wenn man eine extrem große mittlere Windgeschwindigkeit in Regenwolken von $W = 40$ m/sec annimmt, wird bei Strömungsstruktur die maximal wirksame Relativgeschwindigkeit gleich großer benachbarter Tropfen mit $r = 5$ μ erst $^1/_{10}$ der relativen Fallgeschwindigkeit zweier Tropfen mit 10 Proz. Radius-Differenz. Es ist aber fraglich, ob nicht bei so starkem Wind bereits die Relativgeschwindigkeit durch Strömungsstruktur infolge der Polsterwirkung der trennenden Luftschicht zum Abprallen der Tropfen führen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir, daß sie diese Arbeit unterstützt hat.

Hamburg, Meteorol. Institut der Universität, verbunden mit der Meteorol. Versuchsanstalt der Deutschen Seewarte, 10. Januar 1930.

(Eingegangen 11. Januar 1930.)

1) H. Köhler, Medd. f. Stat. Met.-Hydr. Anst. Stockholm **2**, Nr. 5, 69, 1925.
2) Ph. Lenard, Met. Zeitschr. **21**, 249, 1904.

Ein Beitrag zu den Versuchen über die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles.

Von F. Běhounek.

In den letzten Jahren sind verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden, welche die Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles zum Gegenstand hatten. Abgesehen von den Arbeiten A. Nodons[1]), welche wegen ihrer definitorischen Ungenauigkeit jedweder Analyse unzugänglich sind, haben wir es hier mit den Publikationen von St. Maracineanu[2]), welche teilweise mit der Unterstützung von H. Deslandres ausgeführt wurden, ferner mit den von W. F. G. Swann[3]) kommentierten Versuchen L. R. Maxwells[4]) und schließlich mit den Experimenten von L. N. Bogojavlensky[5]) zu tun.

1. Frl. St. Maracineanu maß die Halbwertzeit eines auf Blei deponierten Poloniums-

1) A. Nodon, C. R. **174**, 1061, 1922; **175**, 1086, 1922; **176**, 1705, 1923.
2) St. Maracineanu, C. R. **181**, 774, 1925; **183**, 345, 1926; **184**, 1322, 1547, 1927; **185**, 122, 1927; **186**, 746, 1928.
3) W. F. G. Swann, Nature **122**, 998, 1929.
4) L. R. Maxwell, Nature **122**, 997, 1929.
5) L. N. Bogojavlensky, Nature **123**, 872 1929; Journal de Physique **10**, 321, 1929.

präparates und fand nach Abfluß einer gewissen Zeit, daß die gegenüberliegende, ursprünglich inaktive Seite der Bleiplatte eine gewisse Aktivität erlangt hatte, welche im weiteren Zeitverlauf anstieg. Anfangs dachte sie, daß es sich um eine schnelle Diffusion von Poloniumatomen ins Blei handelte, später jedoch erklärte sie diese Aktivität als Folge einer Anregung des Bleies unter der Wirkung der α-Strahlung des Poloniums, durch welches aus dem Blei Radium D und durch dessen Zerfall wieder Polonium entstehen sollte, welches dann auf der ursprünglich inaktiven Seite gemessen wurde. Die Versuche, welche in Wien von E. Rona und Ewald A. W. Schmidt[1]) unternommen wurden, führten jedoch zu negativen Ergebnissen und konnten diese Aktivität zwanglos durch ein oberflächliches Überkriechen des Poloniums von der aktivierten Seite der Bleiplatte auf die gegenüberliegende erklären. Dieses Versuchsergebnis wurde später durch die in Paris durchgeführte Arbeit von Frl. Montel[2]) bestätigt, welche überdies nachwies, daß Poloniumatome wirklich das Blei durch Spalten („par les failles") zwischen den einzelnen Kristallen durchsetzen können, daß jedoch diese Diffusion durch die Deponierung des Poloniums in Form seiner salzsauren Lösung, also durch die chemische Wirkung der anwesenden Säure bedingt sei.

Die weiteren Arbeiten von St. Maracineanu betreffen den Einfluß der Insolation und hohen Spannung auf die Aktivität des Urans, Bleis, Zinks und Kupfers. In allen Fällen wurde ein positiver Effekt festgestellt. Bei der Bestrahlung von auf Glas deponiertem Uranoxyd mit Sonnenstrahlen (die Autorin gibt aber nicht an, um welche von den drei Formen des Uranoxyd es sich handelte) schwankte während 60 Tagen die Aktivität innerhalb von Grenzen, welche 22 Proz. der ursprünglichen Aktivität betrugen, am 120. Tage erreichte diese Variation sogar den Wert von 100 Proz. Die Messungen der Aktivität des *Pb*, *Cu* und *Zn* wurden auf dem alten Dache des Observatoire de Paris vorgenommen, welches aus diesen drei Metallen besteht. Die Teile des Daches, welche der Sonne ausgesetzt waren, erwiesen sich aktiver (im Mittel um das Vierfache der natürlichen Zerstreuung des Apparates mit einem Maximum eines 25-fachen der natürlichen Zerstreuung), während die dauernd im Schatten gelegenen Teile des Daches frei von Aktivität blieben. Die Messungen wurden mit dem Szillardschen Einquadrat-Elektrometer[3]) vorgenommen, einerseits direkt auf dem Dache während der Insolation, anderseits im Laboratorium, wohin entsprechende Probestücke vom Dache zum Zwecke der Messung transportiert wurden. In beiden Fällen war der Effekt ungefähr gleich — er war angeblich durch α-Teilchen bedingt, — er sank auf einen ganz unbedeutenden Wert, wenn man die oberflächliche Schicht der Metalle, welche ursprünglich der Sonne ausgesetzt war, abkratzte. — Auch das käufliche Blei erwies sich nach Insolation als schwach aktiv, so daß der Maximalwert der Aktivität ungefähr der natürlichen Zerstreuung des Apparates gleichkam. Die Intensität dieses Stromes in absoluten Einheiten wird von der Verfasserin nicht angegeben. Bei den vom Dache des Observatoriums genommenen Bleiproben fand die Verfasserin durch Messungen, welche über ein Intervall von 300 Tagen erstreckt wurden, eine Veränderung der Aktivität im Sinne einer regelmäßigen Abnahme, vergleichbar mit dem exponentiellen Zerfall des Poloniums.

Nur in einer Arbeit[1]) wird die Konstante des Elektrometers in absoluten Einheiten angegeben, so daß in denselben Einheiten die Intensität des gemessenen Ionisationsstromes berechnet werden kann unter der — von der Verfasserin durchaus nicht gestützten — Voraussetzung, daß durch das Hineinlegen der Proben in den Apparat dessen Kapazität sich nicht merklich verändert.

Alle angeführten Experimente wurden im hiesigen Institute von neuem ausgeführt und zwar auf folgende Weise:

a) Uran: Da die Verfasserin nicht angibt, um was für eine Form des Uranoxyds es sich handelte, wurden Versuche sowohl mit dem hellolivengrünen Oxyd UO_3 als auch mit dem grauschwarzen Oxyd U_3O_8 angestellt. Die zur Messung benützte Apparatur bestand aus einem piëzoelektrischen Quarz[2]), einem Quadrantelektrometer und einer Ionisationskammer, wie es im Institut Curie benützt wird und aus Fig. 1 ersichtlich ist. Wie die Figur zeigt, wird eigentlich eine Elektrode durch den ganzen Mantel der inneren Kammer gebildet, wodurch im Innern der Ionisationskammer keine Räume ohne elektrisches Feld entstehen können, was bei älteren Kondensatorentypen vorkommt, welche im Innern der Ionisationskammer mit zwei isolierten, kreisförmigen Elektroden ausgestattet sind, während der Mantel der Kammer geerdet ist.

Die Anwendung der piëzoelektrischen Kompensation ermöglicht eine schnelle und genaue Messung und überdies ist die piëzoelektrische Konstante des Apparates in hohem Maße konstant. In unserem Falle veränderte sich im Laufe von 6 Jahren nicht um einen meßbaren

1) E. Rona und E. A. W. Schmidt, Wien. Ber. (IIa), **136**, 67, 1927.
2) E. Montel, J. de Phys. (VI), **10**, 78, 1929.
3) B. Szillard, C. R. **180**, 576, 1925.

1) St. Maracineanu, C. R. **184**, 1322, 1927.
2) Siehe zum Beispiel Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 291, 1927.

Wert. Sie beträgt 2,29 E.S.E. für 1 kg. Der zuführende, das Elektrometer, den piëzoelektrischen Quarz und die Ionisationskammer verbindende Draht war mit von Paraffin gefüllten Metallzylindern versehen, welche geerdet wurden. Direkt konnten noch Ströme gemessen werden, welche dem Erheben eines Gewichtes von 5 g

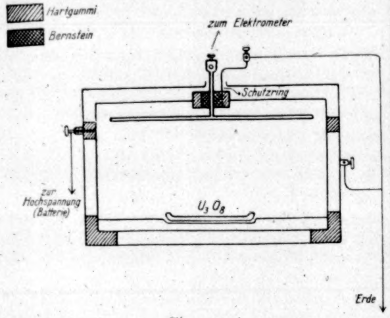


Fig. 1.

während 30 Sek. entsprachen mit einer Genauigkeit von ± 3 Proz., in absoluten Einheiten noch $2{,}29 \frac{0{,}005}{30}$ E.S.E., d. i. $3{,}80 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. mit einer Genauigkeit von ± 3 Proz. Der spontane Ionisationsstrom der ganzen Apparatur war von dieser Größenordnung. Er wurde natürlich vor und nach jeder Messung sorgfältig gemessen und sein Mittelwert von dem des Ionisationsstromes von Uranoxyd abgerechnet. Das verwandte UO_3 war auf einer kreisförmigen Messingplatte von 65 mm Durchmesser angebracht, deren Rand 1 mm hoch war. Die Deposition des Oxyds auf der Platte wurde auf übliche Weise vorgenommen, d. i. das UO_3 wurde pulverisiert, mit Alkohol[1]) versetzt und auf die Platte ausgeschüttet. Nach vollständigem Verdunsten des Alkohols wurde gemessen und der ermessene Wert des Ionisationsstromes auf den Druck von 76 cm Hg und die Temperatur von 15° C korrigiert. Der so gemessene Ionisationseffekt betrug vor der Insolation $4{,}97 \cdot 10^{-2}$ E.S.E. Das Präparat wurde sodann entweder direkt oder in einer Papierschachtel mit Zelluloiddeckel der Insolation ausgesetzt. Im Monat Juni wurden 3 Insolationen vorgenommen, von welchen eine 1 Stunde, zwei 2 Stunden lang dauerten[2]). Nach jeder Insolation wurde die Aktivität des Präparates eine Woche lang gemessen. Im Juli wurde eine 8 Stunden dauernde Insolation vorgenommen und dann 20 Tage lang die Aktivität des Präparates gemessen; dann wurde eine 56-tägige Pause eingeschaltet, das Präparat in der Ionisationskammer belassen und am 76. Tage nach der Insolation wieder bewertet. Die erlangten Werte des Ionisationsstromes wurden stets auf den Druck von 76 cm Hg und die Temperatur von 15° umgerechnet. In allen Fällen zeigten sich bloß unregelmäßige Schwankungen um den Mittelwert, die Variation zwischen niedrigstem und höchstem Wert betrug höchstens 3 Proz. des Mittelwertes. Die letzte Beobachtungsserie (vom Juli) ist in Fig. 2 graphisch wiedergegeben. Die Maximalvariation des Ionisationsstromes beträgt hier bloß 2,8 Proz. des Mittelwertes[1]). Die unregelmäßigen Ionisationswerte können zwanglos durch eine Veränderung der Oberfläche des Präparates erklärt werden, durch welche eine Veränderung in der Menge der ausgesandten α-Teilchen bedingt wird. Wie schon P. Lebeau[2]) und C. Staehling[3]) festgestellt haben, verändert sich das UO_3 bei Berührung mit feuchter Luft, und durch Hydratationsvorgänge verändert sich die Oberfläche der deponierten Schicht, wodurch eine Schwankung in der Emission der im Präparat teilweise absorbierten α-Teilchen eintritt. Staehling konnte bei seinen Präparaten im

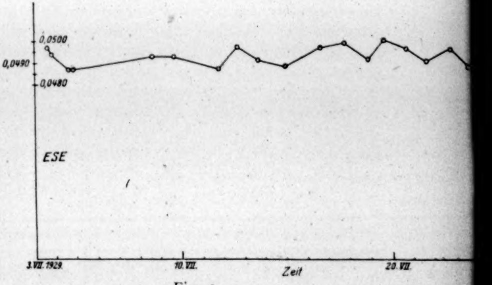


Fig. 2.

Laufe von 6 Jahren eine Variation im Sinne einer Abnahme der Aktivität von 5—30 Proz. des Ursprungswertes feststellen.

Der Versuch mit dem grünen Oxyd hatte also ein negatives Ergebnis. Ein Einfluß der

1) Die Benützung des Alkohols an Stelle von Äther oder Chloroform hat den Vorteil, daß dabei eine gleichmäßigere Schicht von Uranoxyd entsteht.

2) St. Maracineanu macht nirgends die Angaben für die Dauer der Insolation.

1) Der Wert des am 76. Tage nach der Insolation gemessenen Ionisationsstromes ist in der Figur nicht verzeichnet, er ist jedoch nur um 0,2 Proz. größer als der ursprüngliche.

2) P. Lebeau, C. R. **174**, 388, 1921.

3) C. Staehling, C. R. **169**, 1036, 1919.

Insolation auf die Aktivität des grünen Oxyds konnte nicht festgestellt werden.

Der Versuch mit U_3O_8 wurde sowohl mit dem auf einer Messingplatte derselben Ausmaße, wie im vorhergehenden Versuch, deponierten Oxyd als auch mit auf einem Uhrglas vom Durchmesser 6 cm ausgebreiteten U_3O_8 Präparat vorgenommen. Die Insolationen wurden in der zweiten Hälfte des Monats September vorgenommen. Das auf der Messingplatte deponierte Präparat wurde zweimal zu je 3 Stunden bestrahlt, das Uhrglaspräparat wurde dreimal bestrahlt; zum erstenmal 30 Minuten, zum zweiten 2 Stunden und zum dritten male 8 Stunden lang. Die Intensität des Ionisationsstromes betrug vor der Insolation 0,0824 E.S.E. beim Präparat mit der Messingunterlage und 0,0636 E.S.E. beim auf dem Uhrglas deponierten Oxyd. Nach jeder Insolation wurde die Aktivität der Präparate eine zeitlang gemessen, und zwar wurde nach Insolationen von 0,5—3 Stunden Expositionsdauer die betreffende Messung 10 Tage, bei Expositionen von 8 Stunden 27 Tage lang vorgenommen. Die erlangten Werte des Ionisationsstromes wurden auf den Druck 76 cm Hg und die Temperatur von 15^0 C umgerechnet[1]). In allen Fällen wurden unregelmäßige Schwankungen um den Mittelwert ohne jede Gesetzmäßigkeit festgestellt. Die Schwankungen beim Präparat auf der Messingschale betrugen höchstens 1,2 Proz. des Mittelwertes, beim Uhrglaspräparat 1,6 Proz. Dabei verstehen wir, wie früher, unter Schwankungen die Differenz zwischen dem Maximal- und Minimalwert des Ionisationsstromes, welche in einer ganzen Untersuchungsserie, d. i. in einem Intervall von 10 bis

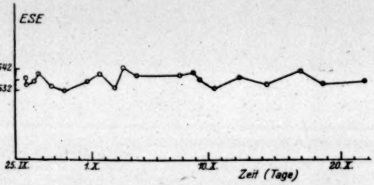


Fig. 3.

20 Tagen gefunden wurden. Eine unserer Messungsserien ist in Fig. 3 graphisch wiedergegeben. Sie bezieht sich auf das U_3O_8 Präparat, welches auf Glas deponiert war und 8 Stunden bestrahlt, worauf während 27 Tagen seine Aktivität gemessen wurde. Wie aus den Ziffern und der Kurve (Fig. 3) zu ersehen ist, sind die Abweichungen vom Mittelwert beim U_3O_8 kleiner als beim UO_3, was im Einklang mit den Eigenschaften dieses Oxyds steht, da es von allen drei Formen des Uranoxyds (U_3O_8, UO_3 und UO_2) das beständigste ist. Also auch das Ergebnis dieser Experimente ist negativ; ein Einfluß der Insolation auf U_3O_8 konnte nicht festgestellt werden.

b) Blei, Zink und Kupfer: Aus jedem dieser Metalle wurden kreisförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Dicke von 0,1 cm angefertigt, welche als Deckel für die auf das Wulfsche Zweifadenelektrometer aufgesetzte Ionisationskammer dienten. Die Ionisationskammer war von zylindrischer Form, hatte ca. 450 cm³ Inhalt und eine zentrale Elektrode von 8 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser. Die Kapazität des ganzen Systems betrug 5,0 cm, die Voltempfindlichkeit des Elektrometers 1,5 Volt per einen Skalenteil. Vor Aufnahme der Messungen wurde 14 Tage lang mit Messingdeckel gemessen und der Mittelwert der Spontanzerstreuung mit $1{,}02 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. und Abweichungen von $\pm$ 8 Proz. festgestellt. Die Messungen, welche mit Blei, Zink und Kupfer vor und nach Insolation vorgenommen wurden, bleiben alle in den genannten Grenzen. Wenn also irgendein Einfluß auf die Spontanaktivität dieser drei Metalle bestand, war er sicher kleiner als $0{,}08 \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-4}$, d. i. $0{,}82 \cdot 10^{-5}$ E. S. E. Wie gewöhnlich, wurden alle gemessenen Ionisations-Werte auf den Druck von 76 cm Hg und die Temperatur von 15^0 C umgerechnet. Die Insolationszeit schwankte zwischen 1 Stunde und 2 Monaten und die Expositionen wurden von Mitte Juni bis Mitte September 1929 vorgenommen. Die Probestücke der insolierten Metalle wurden alle 5 Minuten nach der beendeten Insolationszeit gemessen, mit Ausnahme des Falles der zweimonatlichen Exposition, wo das betreffende Intervall 30 Minuten betrug, die Zeit der Messung schwankte für jedes Stück zwischen 1—4 Wochen. Bei jeder Messung wurde die Spontanzerstreuung des Apparates für Messing- und Aluminiumdeckel kontrolliert. Die gefundenen Werte blieben alle in den oben angeführten Grenzen. Da der gegebene Fall der einzige ist, in dem St. Maracineanu die Konstante des Apparates angibt[1]), kann ein Vergleich der von ihr ermittelten Werte mit den in den vorliegenden Versuchen gefundenen vorgenommen werden.

Die spontane Ionisation des Apparates der Verfasserin betrug bei Verwendung eines Aluminiumbodens durchschnittlich $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ E.S.E., die Ionisationswerte, welche bei Aufstellung des

1) Der Einfluß dieses Faktors ist nicht unbedeutend. Beim Präparat, welches 20 Tage lang gemessen wurde, waren die Grenzwerte dieses Faktors 1,0160—1,0352; somit betrug die betreffende Korrektion in diesen Fällen 1,6—3,5 Proz. des gemessenen Ionisationseffektes.

1) St. Maracineanu, C. R. **184**, 1322, 1927.

Apparates direkt auf dem von der Sonne bestrahlten Bleidache des Pariser Observatoriums gefunden wurden, betrugen 31,8 bis $175 \cdot 10^{-5}$ E.S.E., während das käufliche Blei, laut den Angaben der Autorin, bei Insolation[1]) nur eine schwache Aktivität, deren Gleichgewichtswert der Spontanionisation des Apparates gleichkam, also $7,8 \cdot 10^{-5}$ E.S.E. betrug, erreichte.

Bei den Zink- und Kupferteilen des Daches bestanden ähnliche Verhältnisse, die „Aktivität" war ungefähr vom selben Grad. Durch einen Vergleich dieser Ziffern mit den von uns ermittelten Werten geht hervor, daß die von der Verfasserin erlangten Werte die von uns für die Maximalaktivität ermittelte Zahl (d. i. $0,82 \cdot 10^{-5}$ E.S.E.) um das 10—200 fache übertreffen.

Die Versuche also, die mit der Insolation von Blei, Zink und Kupfer gemacht wurden, hatten — in den Grenzen der Empfindlichkeit der angewandten Apparatur, welche nicht kleiner war als die Empfindlichkeit der Apparatur von St. Maracineanu — negativen Erfolg. Gegen den möglichen Einwand, daß der von der Autorin ermittelte Effekt kumulativen Charakters sei, d. h., daß man jahrelang bestrahlte Proben messen müsse, sei auf den Fall des im Laden gekauften Bleies verwiesen, bei dem Verfasserin nach der Insolation erhöhte Aktivitätswerte feststellte[2]). St. Maracineanu erklärte die gefundenen abnorm hohen Ionisationswerte des bestrahlten Bleies, Kupfers und Zinks durch die, unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen erlangte Aktivität dieser Metalle. Blei sollte dadurch in *RaD* und dieses durch den gewöhnlichen radioaktiven Zerfall in *RaF* verwandelt werden. Die festgestellte Ionisation wird von der Verfasserin hauptsächlich den α-Strahlen des entstandenen Poloniums zugeschrieben, sowie auch teilweise den β-Strahlen des *RaD*. Den Einfluß der Sonne erklärte H. Deslandres[3]) durch die Aktivität der Sonne, welche die Emission einer korpuskulären Strahlung aus den tieferen Schichten der Sonne mit begleitenden Ultra-*X*-Strahlen zur Folge haben sollte, durch deren Einfluß die beschriebene Anregung des Bleies zustande kommen sollte. Hierzu sei bemerkt, daß die vorliegenden negativen Versuche dieser Arbeit im Juni bis September 1929, also zu einer dem Maximum der Sonnenwirkung nicht fernen Zeit, ja sogar zu einer Zeit von erhöhter Sonnentätigkeit, welche sich gegen Ende Juni durch zwei Sonnenflecke von 0,00135 bzw. 0,00200 Flächenausmaß der betreffenden Hemisphäre kundgab, unternommen wurden.

1) Über die Dauer der Insolation in diesem Falle macht die Verfasserin keine Angaben.
2) St. Maracineanu, C. R. **186**, 746, 1928.
3) H. Deslandres, C. R. **184**, 1324, 1927.

Es ist nicht Zweck dieser Arbeit zu suchen, warum die Messungen von St. Maracineanu nicht mit unseren übereinstimmen, es sei hier jedoch auf einen Umstand verwiesen: die Verfasserin stellte nach Abkratzen der oberflächlichen, exponierten Schicht einen Abfall der „Aktivität" auf die Werte der natürlichen Zerstreuung fest. Daraus würde hervorgehen, daß sich die Wirkung jener Ultra-*X*-Strahlen bloß auf eine dünne, oberflächliche Schicht der Metalle erstrecken würde; es ist schwer, sich den Charakter von Strahlen vorzustellen, welche die einem Quecksilberpanzer von 76 cm gleichwertige Erdatmosphäre durchsetzen könnten und dann gleich von einer wenige Zehntel Millimeter dicken Bleischicht absorbiert würden![1])

2. L. R. Maxwell (loco cit.) maß Polonium auf dem Grunde eines Schachts, welcher der New Jersey Zinc Company (Franklin, N. J.) gehörte, in der Tiefe von 1150 Fuß (350 m) mit Hilfe einer elektrometrischen Kompensationsmethode. In den Grenzen der Versuchsfehler ($\pm$ 1 Proz.) fand er keine Differenz gegenüber der Geschwindigkeit des Zerfalles auf der Erdoberfläche. Das Experiment wurde in Hinsicht auf die Perrinsche Hypothese, laut welcher die kosmische ultrapenetrante Strahlung Ursache des radioaktiven Zerfalls sei, vorgenommen.

W. F. G. Swann (loco cit.) berechnete das erwähnte Maxwellsche Experiment theoretisch. Die auf Grund der Millikanschen Absorptionsexperimente aus der Diracschen Formel hervorgehende Frequenz der kosmischen Strahlung führt zu der Energie eines Strahles von $1,3 \cdot 10^{-4}$ Erg, die von einem Strahl hervorgerufene Gesamtionisation berechnet Swann zu $0,54 \cdot 10^{7}$ Ionenpaare in der Luft. Wenn alle Messungen der Größenordnung nach mit einer Ionisation von 1,4 Ionenpaaren pro ccm/sec übereinstimmen, geht daraus hervor, daß ungefähr $2,6 \cdot 10^{-7}$ von der Gesamtenergie eines Strahles in 1 cm³ Luft in 1 sec absorbiert wird oder $1,3 \cdot 10^{-4}$ in 1 g Stoff in 1 Sek. Swann schätzt dann das Gewicht des von Maxwell benützten Poloniums ab und führt den Beweis, daß in seinem Präparat ein ganzer Strahl der kosmischen Strahlung in 10^{15}

1) Der Einfluß der in der Atmosphäre enthaltenen Atome von *RaA*, *B* und *C* kann immer bestehen und ist schwer auszuschalten. Er führt natürlich zur Bildung von Polonium über *RaD* und dies könnte die von St. Maracineanu beobachtete Aktivität, welche sich sogar durch Szintillationen kundgab, erklären. Die verschiedenen Aktivitäten von Stein, bestrahltem und unbestrahltem Metalldach, welche die Verfasserin als Argument gegen diese Einwendung anführt, liefern keinen eindeutigen Beweis, denn die Ablagerung von radioaktiven Atomen auf dem Dache kann von verschiedenen Faktoren abhängen und somit stellenweise stark veränderlich werden.

Sek., d. i. in 20 Millionen Jahren absorbiert werden müßte. Das ist freilich ein derart diskontinuierlicher Prozeß, demgegenüber der Zerfall des Poloniums vollständig kontinuierlich erscheint. Nach Swann ist es daher als sehr unwahrscheinlich zu betrachten, daß auf experimentellem Wege ein Einfluß der kosmischen Strahlung auf den Zerfall des Poloniums festgestellt werden könnte.

Swanns Schlüsse wären durchaus richtig, wenn es richtig wäre, daß zur Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles Energie von derselben Ordnung notwendig sei, wie sie ja durch die Energie eines ganzen kosmischen Strahles (Ultra-γ-Strahles oder Heßschen Strahles) gegeben ist. Für diesen Schluß fehlt jedoch die nötige Voraussetzung und wir können durchaus nicht sagen, wie groß die nötige Energie sein müßte und ob ein kleiner Teil der Energie, welcher beim Durchgang jedes Strahles durch die Materie absorbiert wird, nicht auch wirksam sein kann. In diesem Falle wäre die Intensität der kosmischen Strahlung, d. i. die in der Zeiteinheit (1 Sek.) die Flächeneinheit durchsetzende Menge der Strahlen ausschlaggebend. Diese ist aber ganz bedeutend. Laut den letzten Versuchen von Bothe-Kolhörster[1]), welche zu dem Ergebnis führten, daß die kosmische Strahlung korpuskulären Charakter habe, würden auf 1 cm^2 in 1 Sek. 0,01 Partikel auffallen, wobei die Energie eines Partikels 10^9 e-Volt, d. s. $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Erg betragen würde.

Im Gegensatz zu den negativen Versuchsergebnissen von Maxwell glaubte Bogojavlensky (loc. cit.) einen Einfluß der Ultrastrahlung auf den radioaktiven Zerfall des Poloniums nachgewiesen zu haben, freilich unter einer anderen Vorbedingung. Er setzte nämlich voraus, daß die Ultrastrahlung nicht aus dem Kosmos, sondern aus dem Erdinneren komme. Bogojavlensky exponierte im ganzen auf 18 verschiedenen Stellen von U. S. S. R. 5 Monate lang elektrolytisch auf vergoldeten Messingunterlagen zubereitete Poloniumpräparate. Die Präparate wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}2$ Proz. vor und nach der Exposition gemessen und für die Halbwertzeit des Poloniums Werte gefunden, die zwischen 125,6 und 181,6 Tage gelegen waren. Dieselben Präparate wurden dann während weiterer 5 Monate in Leningrad belassen, wonach sie sämtlich eine Halbwertzeit von 137,2—139,5 Tage aufwiesen. Verfasser erklärt dies durch die Anwesenheit von radioaktiven Stoffen in der Erdkruste des betreffenden Ortes. Falls es eine aus dem Erdinnern kommende anregende Strahlung gibt, muß sie in den radioaktiven Schichten der Erdkruste absorbiert werden. Dadurch erklärt Verfasser die größte Abweichung von $T = 181{,}6$ Tage, welche am Kaukasus an Stellen von tektonischen Störungen gefunden wurde, wo die Absorption der intraterrestrischen Strahlung infolge eines größeren Inhalts von radioaktiven Stoffen am größten sein sollte.

Das Experiment Maxwells wurde wiederholt und erweitert, wobei auch Rücksicht auf den Versuch Bogojavlenskys genommen wurde.

Aus einer salzsauren Lösung wurde auf elektrochemischem Wege Polonium auf Silberblech niedergeschlagen, dieses in Vierecke von 1 cm Fläche zerschnitten und jedes Viereck zwischen zwei fest zusammengeschraubte Messingplättchen von 1 mm Dicke gelegt. Je eins von diesen Plättchen hatte eine kreisförmige Öffnung von 6 mm Durchmesser, durch welche die zur Messung der Intensität des Präparates bestimmten α-Strahlen durchgingen. Der gemessene Wert betrug in bezug auf die ganze Kreisöffnung bei betreffender Korrektion für den Randeffekt ungefähr $^1/_4$ der im Raumwinkel von 180^0 enthaltenen Gesamtstrahlung. Da der gemessene Wert vor der Exposition ungefähr 0,0954 E.S.E. ausmachte, geht hieraus für die Intensität des ganzen Präparates der Wert von 0,378 E.S.E. hervor; unser Präparat war also von derselben Ordnung wie das von Maxwell verwandte.

Die Messung wurde mit der bereits beschriebenen piëzoelektrischen Kompensationsmethode mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}4$ Proz. vorgenommen. Zum Zwecke der Kontrolle, daß alle Präparate bloß *RaF* enthielten, wurden sie gleich nach ihrer Herstellung (Zeit t_0) und darauf nach 50 Tagen (Zeit t) gemessen. Das Verhältnis beider Aktivitäten war für 6 Präparate 0,782 mit Abweichungen von $\pm 0{,}5$ Proz. vom Mittelwerte. Setzen wir $\lambda F = 5{,}078 \cdot 10^{-3} d^{-1}$, geht hieraus für die Zeit von 50 Tagen ein Aktivitätsverhältnis von 0,776 hervor[1]), ein Verhältnis, das also ungefähr um 0,8 Proz. kleiner ist als das von uns gemessene. Der Grund dieser größeren Ziffer ist im gegebenen Falle offenbar eine geringe Beimischung von *RaD*, welches jedoch bei diesem Experiment keine Rolle spielen kann, da die Präparate zugleich an verschiedneen Stellen exponiert wurden und ursprünglich ein gleiches Aktivitätsverhältnis aufwiesen, welches nach demselben Zeitintervall für alle wieder bestimmt wurde.

Nach der zweiten Messung wurden die Präparate in einer Zinkschachtel eingeschlossen, welche zugelötet und zugeplombt war. Zwei von ihnen wurden dann in den Bleibergwerken von Příbram im Annaschacht in einer Tiefe von

1) Bothe-Kolhörster, Physik. Zeitschr. **30**, 516, 1929.

1) Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 458, (1927).

1350 m (d. i. in einer Seehöhe von — 813 m) also ungefähr viermal tiefer als das Präparat von Maxwell, deponiert, zwei wurden in Prag belassen (in einer Seehöhe von 200 m), zwei endlich wurden in der Tatra am Štrbské Pleso in einer Seehöhe von 1332 m deponiert. Die Expositionsdauer betrug beim ersten und dritten Falle 52 Tage, im zweiten 60 Tage, die Zeit, welche zwischen der vor und nach der Exposition vertriebenen Messung verfloß, 60 Tage. Das Verhältnis der nach der Exposition erlangten Aktivität zu der vor der Exposition gemessenen schwankt bei allen 6 Präparaten zwischen 0,738 und 0,744; sie war also in den Fehlergrenzen für alle Präparate gleich. Mit Rücksicht auf die Messung von Bogojavlensky sei hier eine Bemerkung über den geologischen und mineralogischen Charakter der Stellen angeführt, an welchen das Polonium exponiert wurde. In Příbram handelt es sich um eine Kambriumformation, aus Grauwacke bestehend, unter der präkambrische Schiefer angehäuft sind. In Prag handelt es sich um Silurschieferformationen, auf dem Štrbské Pleso um Granit. Die Radioaktivität des Schiefers[1]) ist bedeutend kleiner als die des Granits und beträgt ungefähr $1 \cdot 10^{-12}$ g Radium pro Gramm, während der Granit ungefähr $4 \cdot 10^{-12}$ g Radium in einem Gramm enthält. Außerdem war das in Příbram deponierte Präparat um 2145 m tiefer gelagert, als das Präparat in der Tatra. Nach der Ansicht Bogojavlenskys über den intraterrestrischen Ursprung der anregenden Strahlung müßten sich diese beiden Umstände (d. i. die kleine Radioaktivität der betreffenden Formation und die größere Tiefe ihrer Lage resp. die größere Höhe der Expositionsstelle und die größere Radioaktivität der betreffenden Formation) gegenseitig verstärken und bei dem Příbramer Präparat zu einer erhöhten Absorption der anregenden Strahlung und somit zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit des Poloniums führen, während das in der Tatra deponierte Präparat kleinere Absorption und somit eine Verlangsamung des Zerfalls des Poloniums aufweisen sollte. Im angeführten Experimente wurde jedoch bei den beiden Präparaten im Bereiche der Fehlergrenzen (ca. ± 0,5 Proz.) die gleiche, gegenüber der ursprünglichen unveränderte Zerfallsgeschwindigkeit festgestellt.

Es schien von Interesse zu sein, die vorigen Versuche zu erweitern und zwar auf das Gebiet der β-strahlenden Substanzen. In der Tat, wenn wir voraussetzen, daß die zur Beeinflussung des radioaktiven Zerfalles nötige Energie proportional jener der emittierten Strahlung ist, so können wir eher bei den β-strahlenden Elementen einen bestimmbaren Effekt erwarten, als bei den α-strahlenden. Die Energie der β-Strahlen des Poloniums, für welche meistens solche Versuche durchgeführt wurden, beträgt $8{,}34 \cdot 10^{-6}$ Erg[1]), dagegen sind z. B. für die β-Strahlung von UX_1 die Grenzwerte der Energie $7{,}09 \cdot 10^4$ bzw. $1{,}24 \cdot 10^5$ *e*. Volt[2]), was also $1{,}13$ bzw. $1{,}97 \cdot 10^{-7}$ Erg entspricht. Dies repräsentiert eine mehr als ca. 40mal kleinere Energie als die der α-Strahlen des Poloniums beträgt.

Zum beabsichtigten Versuch wurde von 1 kg Uranylnitrat UX_1 in der Form von Ceroxyd abgeschieden und im Pulverzustand in Glaskapillaren von 2 mm Lichte und 0,25 mm Wandstärke gefüllt. Es wurden zwei solche Kapillaren hergestellt, die eine ungefähr 5 cm, die andere 9 cm lang und zugeschmolzen.

Zur Messung der Zerfallskonstante wurde eine spezielle Kompensationseinrichtung erdacht, welche in Fig. 4 abgebildet ist. Zwei zylindrische Ionisationskammern A_1 und A_2 waren durch ihre Zentralelektroden mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer E und dem Erdungsschlüssel S leitend verbunden. Die Ionisationskammern waren vom selben Typ wie für die Emanationsmessung gewöhnlich gebrauchten, von ca. 0,5 Liter Inhalt, luftdicht angeschlossen und durch einen geerdeten Mantel als elektrostatischen Schutz versehen. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Zentralelektroden hohl und

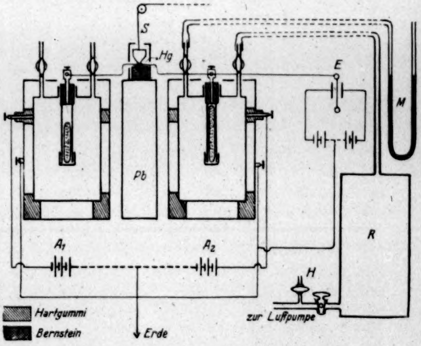


Fig. 4.

zwar von Röhrchen von 0,15 mm Wandstärke und 2,4 mm inneren Durchmesser gebildet wurden, in deren Innern die Kapillaren mit UX_1 eingeschlossen wurden. Somit war die genaue Lage der beiden Kapillaren bei jedem Einlegen ge-

1) G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität S. 43.

1) Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl. S. 628 u. 629.
2) ebenda, S. 633.

sichert. Während die Hähne von A_1 geöffnet wurden, war ein Hahn von A_2, wo die größere Menge von UX_1 eingeschlossen war, dauernd mit einem Quecksilbermanometer M, der andere Hahn mit der Luftpumpe verbunden. Die beiden Kammern wurden auf dasselbe Potential (550 Volt), jedoch mit entgegengesetztem Zeichen mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie geladen, deren Mitte geerdet war. Die Schneiden des Elektrometers wurden auf das Hilfspotential von $\pm$ 190 Volt gebracht; dann wurde mit der Auflademethode, bei einer mittleren Fadenempfindlichkeit von ca. 25 Skalenteilchen pro 0,01 Volt beobachtet. Vor jeder Messungsreihe wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers mit Hilfe eines Akkumulators von 2 Volt Spannung, eines Westonschen Millivoltmeter und Rheostat (nicht gezeichnet in der Fig.) kontrolliert: Bei gewöhnlichem Druck wurde mit dem Elektrometer die Differenz der Ionisationsströme $i_2 - i_1$ gemessen. Nun wurde der Druck in der Ionisationskammer A_2 (welche die größere Menge von UX_1 enthielt), solange herabgesetzt, bis diese Differenz $i_2 - i_1$ gleich Null war. Sei N_1 die Anzahl von UX_1 Atome in A_1, N_2 die Anzahl von UX_1 Atome in A_2. Dann ist offenbar der Ionisationseffekt in der Kammer $A_1 : i_1 = kN_1P$, der Ionisationseffekt in der Kammer $A_2 = i_2 = kN_2p$, wo P den Druck in Kammer A_1, also den barometrischen Druck, p den Druck in A_2 und k eine Konstante darstellt. Für die Nullbedingung gilt $i_1 = i_2$, also $kN_1P = kN_2p$ oder

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{p}{P},$$

also das Verhältnis der Gasdrucke in den beiden Kammern, für welche $i_1 = i_2$ gilt, ist direkt proportional dem Verhältnis der vorhandenen Atome von UX_1 in den beiden Kammern. Bei dem Versuch wurde nicht p, sondern der Druckunterschied von $P - p = \Delta p$ beobachtet und aus dem abgelesenen Barometerstand P und dem ermittelten Δp der Druck p errechnet. Der Druckunterschied Δp wurde mit Hilfe eines Kathetometers (nicht gezeichnet in der Figur) gemessen. Bei der Durchführung einer Messung wurde auf folgende Weise verfahren: es wurde bei einer Anzahl von Druckunterschieden Δp_1, Δp_2, $\Delta p_3 \ldots \Delta p_n$, wo $\Delta p_1 < \Delta p_2 < \Delta p_3 \ldots < \Delta p_n$, der Ionisationsunterschied $i_2 - i_1$ gemessen und die entsprechenden Stromwerte I_1, I_2, $I_3 \ldots I_n$ in beliebigen Einheiten, etwa Skalenteile pro Sekunde ausgedrückt. Bei diesen Drucken erfolgte die Bewegung des Elektrometerfadens immer nach einer Seite von der Nullpunktlage und es galt $I_1 > I_2 > I_3 \ldots > I_n$. Wenn die Druckverminderung fortgesetzt wurde, erfolgte bei einem gewissen Wert von Δp gleich Δp_{n+1} eine Umkehrung in der Bewegungsrichtung des Fadens, wobei man den Stromwert I_{n+1} ablesen konnte und jetzt wurde die Messung für Druckunterschiede Δp_{n+2}, $\Delta p_{n+3}, \ldots \Delta p_{n+m}$ fortgesetzt, wobei $\Delta p_{n+1} < \Delta p_{n+2} < \Delta p_{n+3} \ldots < \Delta p_{n+m}$ war. Dabei wurden Stromwerte abgelesen, welche in der Beziehung $I_{n+1} < I_{n+2} < I_{n+3} \ldots < I_{n+m}$ standen. Um den Druck in der Kammer A_2 allmählich verändern zu können, wurde zwischen A_2 und Luftpumpe ein großer Rezipient R von 75 Liter Inhalt eingeschaltet; daneben konnte durch den Hahn H mit Kapillarbohrung die Außenluft in A_2 über R langsam eingelassen werden.

Der Wert von Δp_0, welcher dem Stromwert $I_0 = i_2 - i_1 = 0$ entspricht, wurde graphisch ermittelt, wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist. Als Abszissen wurden die Druckwerte Δp_1, $\Delta p_2, \ldots \Delta p_n, \ldots \Delta p_{n+m}$, als Ordinaten die Stromwerte I_1, $I_2, \ldots I_n, \ldots I_{n+m}$ eingetragen, wobei die Werte I_1 bis I_n als positiv, die Werte I_{n+1} bis I_{n+m} als negativ bezeichnet wurden. Der Schnittpunkt der die so ermittelten Punkte verbindenden Linie mit der Abszissenachse gibt den Wert von Δp_0 mit $I_0 = 0$ an. Aus diesem Wert und dem zugehörigen Wert P des Barometerdrucks wurde dann p_0 errechnet. Diese Methode, welche auf Interpolation beruht, ist sehr genau und die größten Fehler scheinen nur durch die Unsicherheit in der Quecksilberablesung bedingt zu sein; es müssen jedoch folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Die spontane Ionisation in der ganzen Messungsanordnung muß klein sein im Vergleich mit dem gemessenen Ionisationsunterschied $i_2 - i_1$ und darf keine beträchtlichen Schwankungen aufweisen.

2. Der Druckunterschied Δp muß während der Strommessung unverändert bleiben.

3. Die Empfindlichkeit des Elektrometers muß innerhalb einer Messungsserie konstant bleiben.

Alle drei Bedingungen wurden erfüllt: 1. Die β-Strahlung des benutzten UX_1-Präparates war so intensiv, daß der Normalverlust der ganzen Apparatur weniger als 1‰ der Differenz $i_2 - i_1$ betrug und nur Schwankungen von $\pm$ 10 Proz. vom Mittelwerte aufwies[1]). 2. Das evakuierte System wurde luftdicht abgeschlossen und die Druckzunahme war nur 0,6 mm pro Stunde, sie war also innerhalb der Messungsdauer eines Wertes von p und I, die nur 2 bis 3 Minuten betrug, ganz vernachlässigbar. 3. Die Empfindlichkeit des Elektrometers erwies sich bei einer

1) Jeder Einfluß des Normalverlustes der Apparatur macht sich dadurch bemerkbar, daß man verschiedene Werte von p_0 bekommt, wenn man das Zeichen der Ladung der beiden Ionisationskammern umkehrt.

Messungsserie von 30 bis 40 Minuten Dauer als vollkommen konstant und wurde immer am Anfang und am Ende der Beobachtungsserie kontrolliert. Die beiden Präparate wurden während einer Woche jeden Tag gemessen und der Druckwert p_0 innerhalb der Fehlergrenzen ganz unverändert gefunden, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist und wie man erwarten muß, falls die beiden Präparate mit derselben Geschwindigkeit zerfallen.

Um direkt vergleichbare Werte von Δp_0 zu bekommen, wurde in jedem Falle P gleich 760 mm Hg gesetzt und der Wert von Δp_0 eventuell p_0 im Verhältnis zu diesem Druck umgerechnet.

	Δp_0	p_0	Δp_0	p_0
	287,4	472,6	287,0	473,0
	287,6	472,4	286,9	473,1
	286,4	473,6	287,3	472,7
	287,1	472,9	287,9	472,1
	286,5	473,5	288,1	471,9
	286,9	473,1	287,8	472,2
Mittelwert in mm Hg	287,0	473,0	287,5	472,5

Wie man sieht, weichen die Grenzwerte von Δp_0 vom Mittelwert um ca. $\pm$ 0,2 Proz. des Mittelwertes ab, womit die Genauigkeit der Methode gegeben ist, doch sei betont, daß mit der genaueren Ablesung der Lage des Quecksilberniveaus noch größere Präzision zu erzielen wäre. Bei der vorliegenden Anordnung konnte man eine Ablesegenauigkeit von nur $\pm$ 0,3 mm bekommen.

Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, daß erstens dieselbe Lage der beiden Präparate durch die hohlen Elektroden gesichert ist und zweitens, daß man den Wert von p_0 mit großer Genauigkeit auch bei relativ unempfindlichem Elektrometer bestimmen kann und ferner, daß dessen Bestimmung von der Lufttemperatur, der Kapazität der Anordnung und der Elektrometerempfindlichkeit völlig unabhängig ist, soweit nur diese beiden Größen innerhalb einer Messungsserie, welche 30 bis 40 Minuten dauert, unverändert bleiben[1]). Weiter kann man für die Bestimmung der Indikationslinie (Fig. 5) eine beliebige Zahl von Punkten experimentell ermitteln.

In der ersten Kolonne der vorigen Tabelle sind Werte von Δp_0 und in der zweiten Kolonne die zugehörigen Werte von p_0 enthalten, welche vor der Exposition des intensiveren Präparates von UX_1, in dem Annaschacht, in der Tiefe von 1350 m erhalten wurden. Die Exposition dauerte 24 Tage, und Werte von Δp_0 bzw. p_0, welche dann während einer Woche Messung ermittelt wurden, liegen in der dritten und vierten Kolonne vor. Wie man sieht, ist der Mittelwert der ersten Kolonne $p_0 = 473{,}0$ mm Hg, der Mittelwert der zweiten Kolonne $p_0 = 472{,}5$ mm Hg, also innerhalb der Fehlergrenzen genau derselbe. Kein

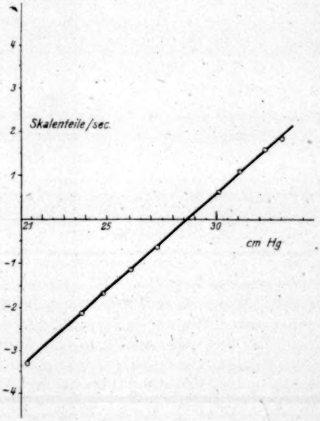


Fig. 5.

Einfluß der Exposition des UX_1-Präparates konnte also festgestellt werden. Es sei hier noch bemerkt, welche Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit mit dieser Methode hätte festgestellt werden können.

Wie man aus der vierten Kolonne der Tabelle ersieht, beträgt die größte Differenz der dort enthaltenen Werte 1,2 mm Hg, also 2,5‰ des Mittelwertes. Eine doppelt so große Differenz, also 2,4 mm Hg bzw. 5‰ des Mittelwertes, wenn durch die Veränderung der Zerfallsgeschwindigkeit verursacht, wäre also sicher noch zu ermitteln. Setzen wir für die Zahl der UX_1-Atome nach der Exposition N'_2 und für die Zahl der Atome des nicht exponierten Präparates N'_1, dann gilt offenbar $N'_1 = N_1 e^{-\lambda t}$, $N'_2 e = N_2 e^{-\lambda' t}$; wenn wir den veränderten, nach der Exposition gefundenen Druck durch p' bezeichnen und für $\frac{N_1}{N_2}$ das Druckverhältnis $\frac{p'}{P}$ einsetzen, dann bekommen wir

$$\frac{e^{-\lambda t}}{e^{-\lambda' t}} = \frac{p'}{p}$$

und davon die Veränderung der Zufallskonstante

[1]) Wird bei einer neuen Messungsserie mit veränderter Kapazität und Elektrometerempfindlichkeit gearbeitet, so bewirkt dies nur eine Änderung der Neigung der Experimentallinie zur Abszissenachse, die Lage des Schnittpunktes bleibt aber unverändert.

$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{\log p' - \log p}{t \log e}$; setzen wir jetzt $\frac{p'}{p} = 1{,}005$ und t gleich 24 Tage, dann ist $\Delta\lambda$ gleich $2{,}082 \cdot 10^{-4} d^{-1}$, d. i. also 0,7 Proz. des Wertes der Zerfallskonstante λ von UX_1, falls diese gleich $2{,}90 \cdot 10^{-2} d^{-1}$ gesetzt wird.

Zum Schluß dieser Arbeit sei noch der Bergbaudirektion von Příbram für die bereitwilligste Exposition der Präparate und Herrn Dr. V. Matula, Chemiker des Staatl. radiolog. Institut, Prag, für die sorgfältige Vorbereitung der Poloniums- und UX_1-Präparate unser aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung. 1. Die Versuche von St. Maracineanu mit der Sonnenbestrahlung von UO_3 und U_3O_8, von *Pb*, *Cu* und *Zn* wurden wiederholt; aber weder ein Einfluß der Insolation auf die Aktivität der Uranoxyde noch auch eine Aktivierung von exponierten Metallen konnte gefunden werden.

2. Drei Poloniumpräparate wurden exponiert und zwar: eins in der Tiefe von 1350 m (813 m unter dem Meeresniveau) im Annaschacht der Bleigrube von Příbram, eins 200 m und eins 1332 m über dem Seespiegel. Keine Änderung der Zerfallskonstante konnte festgestellt werden, obwohl dies im Sinne der Theorie von Bogojavlensky in Hinsicht auf die verschiedenen geologischen Formationen der drei Orte zu erwarten wäre.

3. Ein neuer Versuch mit dem β-strahlenden UX_1 wurde unternommen, wo auf Grund einer theoretischen Erwägung ein größerer Einfluß der kosmischen Strahlung als bei α-strahlendem Polonium zu erwarten wäre. Zu diesem Versuch wurde eine neue auf den Druckunterschieden in den Ionisationskammern beruhende Nullpunktsmethode erdacht, welche eine Messung mit der Präzision von $\pm$ 0,2 Proz. ermöglichte.

Durch diese Methode und bei den vorliegenden Bedingungen hätte mit Sicherheit noch eine Änderung um 0,7 Proz. der Zufallskonstante λ des UX_1 festgestellt werden können. Auch dieser Versuch verlief ganz negativ.

Prag, Staatlich radiologisches Institut, Dezember 1929.

(Eingegangen 11. Dezember 1929.)

Anomale Dispersion polarer Lösungen.

Von R. Goldammer und H. Sack.

Die Annahme, daß die Orientierung fester mit dem Molekül verknüpfter elektrischer Dipole in einem äußeren Felde einen Beitrag zur elektrischen Polarisation eines Mediums ergibt, bedingt die Existenz einer Dispersionserscheinung, deren Frequenzgebiet wesentlich verschieden sein kann von dem optischer Dispersionen. In der Tat konnte Debye[1]) zeigen, daß eine Relaxationszeit, die für die Einstellung der Dipole im Felde und damit für die Lage des Dispersionsgebietes maßgebend ist, durch folgende Formel dargestellt werden kann:

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT}.$$

Hierin bedeuten: k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, ζ die Reibungskraft, die ein Molekül bei Drehung erfährt. Die Bedeutung dieser Relaxationszeit ist die, daß bei einer Frequenz des äußeren Feldes, die wesentlich größer ist als die der Relaxationszeit entsprechende, die Dipole dem äußeren Felde nicht mehr zu folgen vermögen und daher ihr Anteil zur Polarisation fortfällt. Erhöht man also die Meßfrequenz von einer niedrigen über die der Relaxationszeit hinaus, so fällt die Dielektrizitätskonstante von ihrem gewöhnlichen, „statischen", Werte auf ihren „optischen", d. h. den ohne Dipolbeitrag. Unter den gleichen Voraussetzungen über das „innere Feld" usw., wie sie in der bekannten Debyeschen Dipoltheorie benutzt werden, kann man eine genaue Formel für diesen Abfall aufstellen. Nähert man noch im speziellen die Reibungskraft ζ durch die Stokessche Reibung einer Kugel vom Radius a in einem Medium der Zähigkeit η an, so daß nun

$$\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT},$$

so sollte es möglich sein, aus dieser Dispersionserscheinung die Molekülradien zu berechnen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß für Flüssigkeiten der gewöhnlichen Zähigkeit dies Dispersionsgebiet bei Wellen zwischen einigen *mm* und einigen *m* gefunden werden sollte. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß für die Drehung der Moleküle der gleiche Reibungskoeffizient maßgebend ist wie für eine makroskopische Kugel.

Bereits Drude[2]) hat mit seiner Kurzwellenmethode eine solche Dispersion festgestellt. In neuerer Zeit sind sehr ausgedehnte Messungen von Mizushima[3]) veröffentlicht worden. Er

1) P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, 1929.
2) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem., 23, 267, 1897.
3) S. Mizushima, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo. 9, 209, 1928.

variiert sowohl die Frequenz wie auch die Zähigkeit (durch Verändern der Temperatur) und findet recht gute Übereinstimmung der aus seinen Kurven unter Zugrundelegung der Debyeschen Formeln berechneten Molekülradien mit den aus anderen Messungen bekannten. Dies ist um so verwunderlicher, als er nur mit reinen Dipolflüssigkeiten (Alkohole) arbeitet, für die bekanntlich die Voraussetzungen für die exakte Anwendung der Formeln nicht zutreffen. Aus diesem Grunde wäre die Untersuchung von polaren Lösungen, wie sie zur Bestimmung von Dipolmomenten sehr häufig Verwendung finden und sich dort gut bewährt haben, sehr erwünscht. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist von Heim[1]) ausgeführt worden (Alkohol in Paraffinöl). Die Zähigkeit seiner Lösungen ist aber so gering, daß er mit den ihm zur Verfügung stehenden elektrischen Schwingungen einer Wellenlänge von ca. 20 bis 200 cm nur den Beginn einer Dispersion feststellen konnte. Neuerdings haben dagegen Kitchin und Müller[2]) den ganzen Dispersionsverlauf bei solchen Lösungen aufgenommen; sie verwenden aber technische Substanzen, die infolge ihrer chemischen Undefiniertheit einer theoretischen Behandlung Schwierigkeiten entgegenbringen dürften.

Aus diesen Gründen schien es von Interesse, neue Versuche auf diesem Gebiete anzustellen, und über die ersten Resultate möge hier berichtet werden, obwohl es sich vorläufig nur um qualitative und noch nicht um quantitative Übereinstimmungen mit der Theorie handelt. Das Ziel der Untersuchung lag hauptsächlich in der Beantwortung von drei Fragen: 1. Kann der Dispersionsverlauf unter richtigen Verhältnissen durch die Debyeschen Formeln wiedergegeben werden? 2. Wie weit ist es möglich, für die Drehung der Moleküle die makroskopisch gemessene Zähigkeit einzusetzen? 3. Können solche Dispersionsmessungen nicht Werte für die „optische" Polarisation liefern, deren Kenntnis gerade für Dipolbestimmungen von Bedeutung ist?

Wir beschränkten uns vorläufig auf Messungen der *DK* bei drei Wellenlängen: 52,8, 77,5, 139,0 cm unter Variierung der Temperatur (Zähigkeit). Man überlegt sich leicht, daß diese Kurven einen ähnlichen Verlauf haben müssen wie Dispersionskurven bei konstanter Temperatur und Variation der Frequenz. Gleichzeitig wurde die Zähigkeit mittels Ausflußgeschwindigkeit aus einer Kapillaren gemessen. Die *DK*-Messungen geschahen mittels der zweiten Drudeschen Methode. Fig. 1 gibt das Schaltschema. Die elektrischen Schwingungen werden nach Barkhausen-Kurz in einem Schwingungskreise I erzeugt (Philips-Z-Röhre). Ein abgestimmter Kreis (es handelt sich immer um Doppeldrahtsysteme) II dient als Kopplung; System III schließlich ist das Meßsystem: *a* ist ein fester, *b* ein meßbar verschiebbarer Kurzschlußkondensator, *c* ist ein sehr kleiner Substanzkondensator mit *Pt*-Elektroden, auf den Drähten festgelötet. Die Resonanzstellen, eingestellt

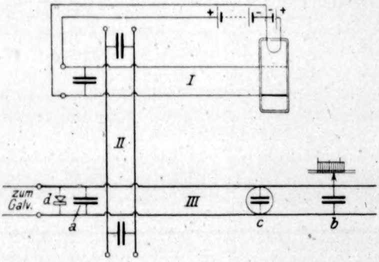


Fig. 1.

durch Verschieben der Brücke *b*, werden mittels Detektor *d* und Spiegelgalvanometer angezeigt. Bedienung und Ablesung erfolgte aus der Ferne, um Einflüsse des Beobachters zu vermeiden. Die Kühlung der Substanz geschah durch Anblasen des Kondensators mit sehr gut getrockneter und gekühlter bzw. gewärmter Luft. Auf diese Art konnten Temperaturen zwischen — 3 und + 50° C erreicht werden. Für noch tiefere Temperaturen wurde ein Kondensator mit Kühlmantel,

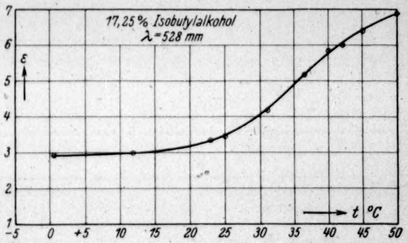


Fig. 2.

durch den gekühltes Hexan lief, hergestellt. Für die vorliegenden Messungen wurde nur das erste Verfahren angewandt. Vor jeder Messung wurde eine Eichkurve des Kondensators aufgenommen, d. h. er wurde mit verschiedenen Substanzen bekannter *DK* gefüllt und die entsprechende Stellung der Brücke *b* aufgezeichnet. Die *DK* der zu messenden Substanz wurde dann interpoliert. Die Genauigkeit der *DK*-Messung ist

1) W. Heim, Zeitschr. f. Hochfr. **30**, H. 5/6, 1927; dort weitere Literaturangaben.

2) D. W. Kitchin und H. Müller, Phys. Rev. **32**, 979, 1928.

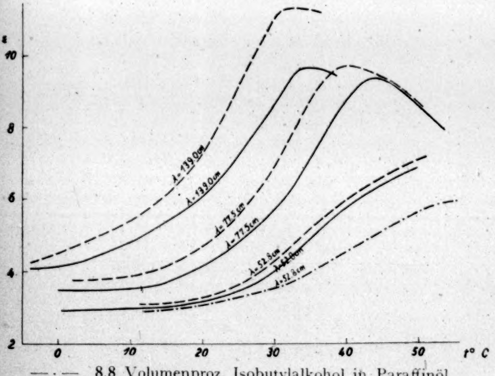
etwa 1,5 Promille. Fig. 2 gibt eine Messreihe wieder, die auf drei Tage verteilt war; man erkennt, daß die Streuung der Punkte vollkommen innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Es wurden verschiedene Lösungen hergestellt und aus der gemessenen *DK* nach den Debyeschen Mischungsformeln eine *DK* des gelösten Stoffes berechnet. Als Beispiel diene die folgende kleine Tabelle, in deren 2. Spalte die gemessene *DK* der Mischung, in der 3. die daraus berechnete *DK* der gelösten Stoffe angegeben sind.

$\lambda = 139{,}0$ cm.
Paraffinöl-Isobutylalkohol, 13,2 Proz.

t^0C	ε_{12}	ε_2
— 3	2,415	4,07
+ 14	2,510	5,96
+ 25	2,575	8,68
+ 32	2,615	11,27
+ 37	2,660	11,25

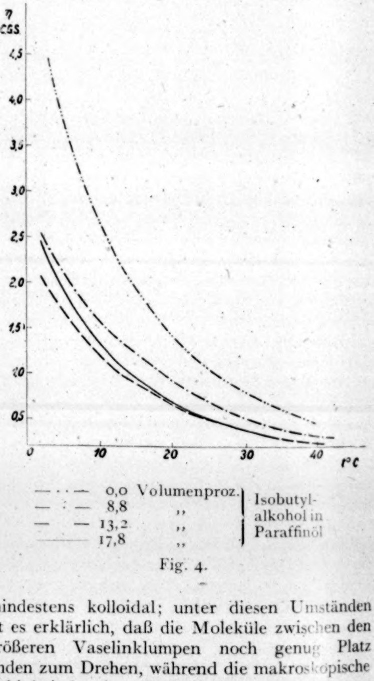
In allen Figuren sind diese direkt aufgetragen, da sie uns das anschaulichste Bild vom Verlauf der Dispersion geben. Das Messen von mehreren Konzentrationen sollte uns darüber Aufschluß geben, wie weit noch ein Einfluß der Assoziation zu verspüren ist, resp. uns die Möglichkeit geben, auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren.



—·— 8,8 Volumenproz. Isobutylalkohol in Paraffinöl
— — 13,2 ,, ,, ,,
—— 17,8 ,, ,, ,,

Fig. 3.

Zuerst wurde reines Paraffinöl und Benzol untersucht. Beide zeigen im ganzen Temperaturbereich einen normalen Verlauf, wie das auch für dipollose Substanzen zu erwarten ist. Einige Messungen von Lösungen von Bromnaphthalin in Vaselin ergaben einen Dispersionsverlauf, wie er später in Fig. 3 für Alkohole gefunden wurde. Dagegen zeigte sich hier, daß die makroskopisch gemessene Zähigkeit etwa 1000mal größer ist, als es einem vernünftigen Radius und der gemessenen Dispersion entsprechen würde. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich: das Vaselin ist bei Eintritt der Dispersion bereits trübe, also



—··— 0,0 Volumenproz.
—·— 8,8 ,,
— — 13,2 ,,
—— 17,8 ,,
Isobutylalkohol in Paraffinöl

Fig. 4.

mindestens kolloidal; unter diesen Umständen ist es erklärlich, daß die Moleküle zwischen den größeren Vaselinklumpen noch genug Platz finden zum Drehen, während die makroskopische Zähigkeit bereits sehr hoch ist.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei Isobutylalkohol-Paraffinölgemischen. Die Resultate der *DK*-Messungen sind in Fig. 3, die der zugehörigen Zähigkeitsmessungen in Fig. 4 wiedergegeben. Der Dispersionsverlauf ist hier sehr klar ausgebildet. Auch sind die aus den gemessenen Zähigkeiten berechneten Molekülradien von vernünftiger Größenordnung. Bei höheren Temperaturen, wo die Dipole noch dem Felde voll zu folgen vermögen, steigt die *DK* mit sinkender Temperatur an, wie das der Dichteänderung und der leichteren Orientierung der Dipole entspricht. Wird jedoch die Zähigkeit so groß, daß die Drehung der Dipole zu langsam geht, so fällt die *DK* stark ab. Der Beginn dieses Ab-

falles hängt von der Wellenlänge ab. Je höher die Frequenz, desto früher, d. h. bei um so kleineren Zähigkeiten, muß dieser Abfall eintreten, was die Messungen auch richtig wiedergeben. Im weiteren zeigen die Messungen, wie stark diese ganze Dispersionserscheinung mit der Zähigkeit der Lösung verknüpft ist, wie das ja auch in den zu Anfang gegebenen Formeln zutage tritt. Als Beispiel sei die Messung bei 52,8 cm erwähnt: die Kurve für die größte Konzentration liegt zwischen der mittleren und der kleinsten; dasselbe finden wir bei den Zähigkeitskurven wieder. Auch die übrigen *DK*-Kurven gehen den Zähigkeitskurven parallel.

Die gleichen Lösungen in Benzol ergeben im gleichen Temperaturintervall keine Abweichungen vom normalen Verlauf, was mit unseren Anschauungen in Einklang steht, da die Zähigkeit dieser Lösungen etwa 100mal kleiner ist, das Dispersionsgebiet also erst bei viel kürzeren Wellen oder bei bedeutend tieferen Temperaturen auftreten muß. Gleichzeitige Messungen der Paraffinöllösungen bei sehr langen Wellen (150 m) ergaben etwas größere Werte der *DK* als sie aus den Messungen bei kurzen Wellen oberhalb des Dispersionsgebietes folgen. Das ist wohl auf einen Assoziationseinfluß zurückzuführen. Die Assoziation des Isobutylalkohols ist sehr kompliziert[1]), und es ist wohl möglich, daß sich mehrere Moleküle noch bei den verwendeten Konzentrationen zu Gruppen zusammenschließen, deren Relaxationszeit stark von ihrer Größe abhängen wird. Die gemessenen Kurven würden dann eine Überlagerung der verschiedenen Dispersionskurven der assoziierten Gruppen darstellen, woraus sich die Abweichungen von der statischen *DK* erklären würden. Aus diesem Grunde werden für die weiteren Versuche, die das quantitative Verhalten zum Ziele haben, günstigere Substanzen gewählt werden müssen.

Gleichzeitig mit dieser anomalen Dispersion sollte auch eine Absorption auftreten. Sie wurde bei unseren Messungen auch beobachtet; die genaueren Angaben sollen später gegeben werden.

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Prof. Debye herzlichst für das rege Interesse danken, das er unserer Arbeit entgegen gebracht hat.

1) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925.

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Dezember 1929.

Über die Dipolmomente einiger organischer Moleküle.

Von K. L. Wolf.

Im Rahmen größerer Untersuchungsreihen wurden gemeinsam mit den Herren G. Briegleb, H. L. Donle, G. Volkert und E. Wolf die Dipolmomente einiger organischer Moleküle bestimmt. Die Messungen wurden mit der bereits früher[1]) beschriebenen Apparatur und in der früher beschriebenen Art durchgeführt. Da viele der in Frage stehenden Substanzen in Benzol nur sehr schwer löslich sind, mußte die Genauigkeit der Messungen so weit verbessert werden, daß auch bei Molenbrüchen von der Größe 0,001 gemessene Differenzen ε-Lösung — ε-Benzol noch hinreichend exakt waren, was eine Genauigkeit der relativen ε-Messung von mehr als ein Promille erforderte. Diese wurde erreicht durch eine Erhöhung der Kapazität des Flüssigkeitskondensators, der aber im übrigen fast ungeändert die frühere Gestalt behielt[2]).

Die Messungen wurden mit einer Wellenlänge von etwa 800 m bei einer Temperatur von 22° ausgeführt. Die ebenfalls gemessenen Molrefraktionen der Lösungen wurden in der früher angegebenen Art bei der Berechnung der Momente verwandt. Dazu sind hier noch einige Worte über das Ultrarotglied der Molekularpolarisation zu sagen: Es ist meist üblich, dieses Glied zu vernachlässigen. Die so bestimmten Momente sind dann etwas zu groß. Andrerseits hatten wir bereits früher bei der Berechnung des Dipolanteils der Molekularpolarisation der Ketone das Ultrarotglied auf Grund einer Abschätzung gleich 15% der Molekularrefraktion gesetzt. Daß diese Abschätzung im wesentlichen richtig ist und daß eine mit ihrer Hilfe durchgeführte Momentberechnung eine größere Genauigkeit verbürgt als die vollständige Vernachlässigung des Ultrarotglieds, zeigt eine Reihe neuerer Messungen[3]).

1) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B.), **2**, 39, 1928; **3**, 128, 1929.

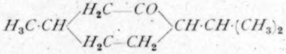
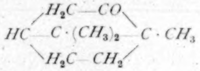
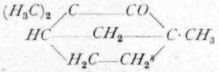
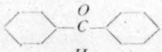
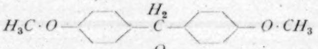
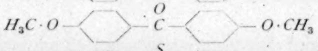
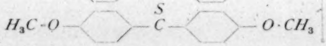
2) Der Kolben *B* der Fig. 4 (l. c. S. 55) wurde unterteilt, die Führung des Metallrings *D* noch mehr präzisiert. Das Einfüllen kann unmittelbar im Anschluß an die Leermessung durch den in seiner Längsrichtung hohlen Zuführungsstab durch *B* hindurch geschehen. Die zur Füllung des Kondensators erforderliche Flüssigkeitsmenge konnte von 50 auf 30 cm³ erniedrigt werden.

3) Nach Messungen von R. Sänger, Leipziger Vorträge 1929, beträgt das Ultrarotglied

bei	Proz. der Molrefraktion
Dimethyläther	17
Diäthyläther	15
Methylchlorid	24
Äthylchlorid	16

Bei Dipropyläther ergäbe sich ein Wert von 40 Proz. Aber dieser Wert ist nach den Angaben von Sänger sehr unsicher. Auf jeden Fall ist 15 Proz. für das Ultrarotglied meist nicht zu hoch gegriffen.

Tabelle[1]).

Name	Formel	P'_{01}	R_1	$\mu \cdot 10^{18}$	$\mu \cdot 10^{18}$
Ketone:					
Menthon		168 ± 4	46	2,82 ± 0,03	(2,88)
Kampfer		181 ± 3	45	2,94 ± 0,03	(2,99)
Fenchon		176 ± 3	44	2,90 ± 0,03	(2,95)
Acetylaceton[2])	$H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	165 ± 5	27	2,78 ± 0,08	(2,85)
Fettsäuren:					
Ameisensäure	$HCO \cdot OH$	29,6 ± 1	8,5	1,19 ± 0,02	(1,21)
Essigsäure	$H_3C \cdot CO \cdot OH$	11,5 ± 0,5	12,8	0,74 ± 0,02	(0,80)
Propionsäure	$H_5C_2 \cdot CO \cdot OH$	8,4 ± 0,3	16,0	0,63 ± 0,01	(0,72)
Buttersäure	$H_7C_3 \cdot COOH$	9,65 ± 0,2	21,9	0,68 ± 0,02	(0,78)
Iso-Valeriansäure	$H_9C_4 \cdot COOH$	8,2 ± 0,3	26,2	0,63 ± 0,01	(0,76)
Diazoessigester	$N_2HC \cdot COOC_2H_5$	90	28	2,03 ± 0,02	(2,07)
Diphenylmethanderivate:					
Benzophenon		182,5 ± 3	57[3])	2,95 ± 0,03	(3,02)
Dianisylmethan		54,3 ± 5	66	1,61 ± 0,07	(1,75)
Dianisylketon		318 ± 2	69	3,90 ± 0,02	(3,84)
Dianisylthioketon		410 ± 10	74	4,44 ± 0,05	(4,84)

1) Die Substanzen waren alle optisch rein.
2) Messung bei 16°.
3) Für die unendlich verdünnte Lösung ergibt sich der Wert 62.. Es besteht eine starke Abhängigkeit von R_1 von der Konzentration, die durch das hier verwandte Rechenverfahren mit berücksichtigt ist. Näheres hierzu siehe in der demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. (B) erscheinenden Abhandlung der Herren Donle und Volkert.

Wir haben infolgedessen das Ultrarotglied wiederum gleich 15% der Molrefraktion gesetzt. Um aber einen Vergleich mit den nach der mehr gebräuchlichen Methode des vernachlässigten Ultrarotglieds bestimmten Momenten zu erhalten, haben wir auch die nach dieser Art der Berechnung gewonnenen Momentwerte (in Klammern) angegeben.

Für die von uns gemessenen Substanzen sind nun in der obigen Tabelle angegeben: Der Orientierungsanteil der Molekularpolarisation des gelösten Stoffes in der unendlich verdünnten Lösung (P'_{01}), seine Molrefraktion (R_1) und die daraus gewonnenen Werte der Dipolmomente.

Bezüglich der Bedeutung der in der Tabelle angegebenen Werte sei hier auf folgende Punkte hingewiesen:

Bei den beiden Ketonen Kampfer und Fenchon ergeben sich für das Dipolmoment Werte, die den bei den übrigen aliphatischen Ketonen (innerhalb eines Intervalls von $\pm 0{,}08 \cdot 10^{-18}$) konstanten Wert $2{,}75 \cdot 10^{-18}$ bestimmt überschreiten. Diese beiden Ketone sind aber von den gesättigten Ketonen, deren Moment bekannt ist, die einzigen, denen nach der Strukturchemie eine positive Ringspannung zukommt. Diese Ringspannung scheint sich also wie in den Verbrennungswärmen in den Momenten zu äußern und zwar in dem Sinn einer Erhöhung des Moments[1]).

1) Bei den im sichtbaren Spektrum gefärbten Substanzen wurde nach dem einfachen Schema $P_1 = \frac{P_{12} - c_2 P_2}{c_1}$ gerechnet und von dem so gewonnenen P_1 der Anteil der Elektronenverschiebungs-

Bei den Fettsäuren bedingt die Unsicherheit im Ultrarotglied eine relativ große Ungenauigkeit in den μ (kleine Molekularpolarisation!). Deshalb kann aus den Messungen eine Änderung des Momentes mit wachsender Länge der Kette mit Sicherheit nur in den ersten Gliedern der homologen Reihe erschlossen werden. Die Diphenylmethanderivate lassen erkennen, daß die *CS*-Gruppe ein größeres Moment bedingt als die *CO*-Gruppe. Man kommt, wie später genauer belegt werden soll, zu einem gegenüber dem Gruppenmoment der *CO*-Gruppe um etwa $0{,}6 \cdot 10^{-18}$ größeren Moment für die *CS*-Gruppe.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Benzophenon ein von den aliphatischen Ketonen verschiedenes Moment hat, was bedingt ist durch den Ersatz der Alkylreste durch Arylreste. Ein ähnliches Resultat schienen schon die Messungen von Estermann[1]) am Benzophenon zu ergeben, der das Moment von Benzophenon aus der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation in benzolischer Lösung zu $2{,}5 \cdot 10^{-18}$ bestimmt hatte. Doch war nach Estermanns Angaben dieser Wert nur auf etwa 10 Proz. genau. Demgegenüber dürfte der oben angegebene Wert, wenn man der Unsicherheit im Ultrarotglied dadurch Rechnung trägt, daß man es einmal gleich 5 und einmal gleich 25 Proz. der Molrefraktion setzt und die in der Tab. angegebenen Meßfehler mit berücksichtigt, auf $\pm 0{,}07$ genau sein[2]). Das Benzophenon hat also ein etwas größeres Moment als die aliphatischen Ketone.

Die ausführliche Diskussion aller Einzelheiten soll für die einzelnen Gruppen der Tabelle später im Zusammenhang mit anderen Messungen an den gleichen Substanzen durchgeführt werden.

Zum Schluß sei noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung des größten Teils der Dielektrizitätskonstantenapparatur gedankt.

polarisation abgezogen, der sich für die Molrefraktion aus den Atomrefraktionen errechnen läßt. Eine Kontrolle zeigte, daß bei den in Frage kommenden Molekülen (Dianysylthioketon und Dianisylketon) dadurch nur unerhebliche Fehler entstehen, die in den angegebenen Fehlergrenzen mit eingeschlossen sind.

1) J. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B), **1**, 134, 1929.

2) Hassel und Naeshagen (Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929) finden unter Vernachlässigung des Ultrarotgliedes μ zu $3{,}13 \cdot 10^{-18}$. Aus den hier behandelten Messungen folgt auf gleicher Basis (Vernachlässigung des Ultrarotgliedes) ein Wert von $3{,}02 \cdot 10^{-18}$. Estermann hatte außer dem oben erwähnten Wert von $2{,}5 \cdot 10^{-18}$ unter Verwendung von P_{opt} noch den Wert $3{,}0 \cdot 10^{-18}$ angegeben. Unsere Messungen haben, wenn es sich um einen Vergleich mit den aliphatischen Ketonen handelt, noch den Vorteil des gleichen Autors und der gleichen Meßmethode. Bezüglich der Größe des Ultrarotgliedes sei noch folgendes erwähnt: Aus unseren Messungen ergibt sich für die gesamte Molekularpolarisation bei 22° ein Wert von 254 cm³. Der Anteil der Elektronenverschiebungspolarisation in der unendlich verdünnten Lösung wurde zu 62,2 cm³ bestimmt. Elektronen- und Atomverschiebungspolarisation ergeben sich daraus, wenn man wieder die letztere zu 15 Proz. der ersteren annimmt, zu 71,5 cm³. Dieser Wert ist fast identisch mit der Molekularpolarisation des festen Benzophenons (67 cm³). Man kommt also auch bei einer Bestimmung der gesamten Verschiebungspolarisation aus der Molekularpolarisation des festen Benzophenons zu dem gleichen Werte für das Moment. Demgegenüber erscheint der von Estermann für die gesamte Verschiebungspolarisation angegebene Wert von 100 cm³ erheblich zu groß.

Karlsruhe, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1929.

(Eingegangen 21. Dezember 1929.)

Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze des Steinsalzkristalles von den Kristallisationsbedingungen.

(Nach Versuchen von F. Blank[1]).

Von Adolf Smekal.

Gemeinsam mit Herrn F. Quittner (Wien) wurde vor bald zwei Jahren festgestellt[2]), daß das Ionenleitvermögen guter natürlicher Steinsalzkristalle von der Leitfähigkeit künstlich aus der Schmelze gezogener Kristalle überraschenderweise ganz erheblich übertroffen wird. Dieser Befund wurde seither auch von anderen Seiten bestätigt[3]). Qualitativ ergab sich ferner, daß zwischen „Lösungs-" und „Schmelzflußkristallen" — wie die beiden Typen der Kürze halber genannt worden waren — noch weitere Unterschiede vorhanden sind. Solche Unterschiede zeigten sich bei den Festigkeitseigenschaften, den Diffusionsvorgängen, der inneren lichtelektrischen Empfindlichkeit und den Färbungen der Kristalle usf., also bei allen jenen Kristalleigenschaften, die nach der Theorie der Realkristalle als „empfindliche" oder „beeinflußbare" Kristalleigenschaften erkannt worden waren[4]). Es schien

1) Vortrag auf der Tagung des Gauvereins Thüringen—Sachsen—Schlesien in Breslau 11. 1. 1930.

2) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Bayern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu München am 29. Juni 1928, vgl. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928. Siehe ferner F. Quittner, Zeitschr. f. Phys. **56**, 597, 1929.

3) J. Gingold, Zeitschr. f. Phys. **50**, 633, 1928; A. D. Goldhammer, Zeitschr. f. Phys. **57**, 173, 1929.

4) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **55**, 289, 1929; Forsch. u. Fortschr. **5**, 385, 1929.

wünschenswert, hierüber weitere quantitative Aufschlüsse zu gewinnen. Wir wählten dazu die Festigkeitseigenschaften, weil in neuerer Zeit eine ganze Anzahl vertrauenerweckender Bestimmungen der Zerreißfestigkeit natürlicher Steinsalzkristalle bekannt geworden ist, auf die wir uns bei dem Vergleich mit den Eigenschaften der Schmelzflußkristalle stützen zu können hofften. Die an natürlichen Kristallen verschiedener Herkunft angestellten Vor- und Vergleichsversuche zeigten jedoch, daß eine umfassende Neuuntersuchung der Festigkeitseigenschaften des natürlichen, in tiefer Temperaturlage entstandenen Steinsalzes notwendig war.

Auf den Erfahrungen der Vorgänger weiterbauend, wurden Apparatur und Methodik der Zerreißversuche von meinem Mitarbeiter F. Blank so weitgehend vervollkommnet, daß es möglich wurde, Zerreißfestigkeiten bis auf etwa 2 Proz. genau zu bestimmen, falls nur das Kristallmaterial die entsprechende Gleichmäßigkeit besaß. Die Einzelheiten werden in der bald erscheinenden Veröffentlichung von Herrn F. Blank enthalten sein. Die Schmelzflußkristalle wurden von Blank nach einem modifizierten Kyropoulos-Verfahren hergestellt; durch Benutzung reinsten Ausgangsmaterials, Heizung der Schmelzöfen mit Akkumulatorenstrom usw. ergaben sich prächtige, optisch vollkommenste Kristallexemplare, aus denen die Zerreißstäbchen durch Spalten gewonnen wurden. Natürliches, bergmännisch gebrochenes Steinsalz von optisch möglichster Vollkommenheit stand uns von Wieliczka, Bachmut, Staßfurt und Heilbronn zur Verfügung. Dank dem besonderen Entgegenkommen von Herrn Prof. H. Michel, Direktor der mineralogischen Abteilung des naturhistorischen Staatsmuseums in Wien, besaßen wir ferner einen prachtvollen großen, in einem natürlichen Hohlraum frei aufgewachsenen Kristall, der im folgenden kurz als „Museumskristall" bezeichnet werden soll. Dieser Kristall ist deswegen von besonderem Interesse, weil bei ihm eine mechanische Beanspruchung durch den Gebirgsdruck sicher ausgeschlossen war; er stellt zugleich das optisch vollkommenste natürliche Steinsalz dar, das in unsere Hände kam und ist durch eine sehr geringe innere lichtelektrische Empfindlichkeit ausgezeichnet.

Bei der genaueren Beobachtung der spiegelnd glänzenden Spaltungsebenen der Zerreißstäbchen fand Herr Blank, daß von einer bestimmten Belastungsschwelle aufwärts, jedes Kristallexemplar mindestens eine Schar von Gleitebenen bildete, deren Entstehung an der zunehmenden Zahl der Translationsstreifen genau verfolgt werden konnte. Die damit festgestellte Tatsache, daß die Elastizitätsgrenze, oder genauer gesagt, die „Streckgrenze" des Steinsalzes bei Zimmertemperatur stets unterhalb der „Zerreißgrenze" gelegen ist, scheint allen früheren Beobachtern entgangen zu sein. Namentlich die Angabe Joffés, daß die Streckgrenze bei Zimmertemperatur etwa doppelt so hoch wie die Zerreißfestigkeit liege und nur röntgenoptisch am bewässerten Steinsalzkristall bestimmt werden könne[1]), ist damit endgültig widerlegt und auf eine Verwechslung mit der „Fließgrenze" zurückgeführt.

Die plastische Verformung durch Gleitebenenbildung bewirkt oberhalb der Streckgrenze S eine Verfestigung des Kristalls, so daß die an ihm bestimmte Zerreißfestigkeit Z zunächst nur als obere Grenze für die Zerreißfestigkeit des unverformten Kristalls angesehen werden darf. Versuche mit besonders hoher Belastungsgeschwindigkeit zeigten jedoch, daß — abgesehen vom Museumskristall — nur die Verfestigung gegen weiteres Gleiten („Schubverfestigung") merklich sein dürfte; eine nennenswerte Reißverfestigung bleibt aus, so daß Z praktisch mit der Zerreißfestigkeit des unverformten Kristalls identisch ist.

Die nachstehende Tabelle zeigt nun die an den Kristallen verschiedener Herkunft bestimmten Werte von S und Z samt ihren mittleren Schwankungsbereichen.

Tabelle

Reißfestigkeit u. Elastizitätsgrenze v. Steinsalz.

Steinsalz Herkunft	Z g/mm²	ΔZ %	S g/mm²	ΔS %	Optische Beschaffenheit
Museum	240	2,4	190	1,8	vollkommen
Heilbronn	328	5,3	290	∼ 5	grobe Mosaikstruktur
Schmelzfluß	342	4,8	270	∼ 4	vollkommen
Wieliczka	472	3,8	—	—	klar
Staßfurt	481	2,3	420	∼ 4	klar
Bachmut	576	4,2	510	∼ 5	klar

Man sieht, daß die vollkommenste Kristallart, der „Museumskristall", die kleinsten Werte für Streckgrenze und Zerreißfestigkeit besitzt. Alle übrigen Kristalle natürlicher Entstehung sind ihm gegenüber in wechselndem Maße verfestigt — offenbar durch die Wirkung des Gebirgsdruckes. Auch der Schmelzflußkristall besitzt merklich höhere Streckgrenze und Zerreißfestigkeit als der Museumskristall; da bei ihm ebenso wie beim Museumskristall jede vorangegangene plastische Verformung ausgeschlossen war, kann hier aber eine Verfestigungswirkung durch unbemerkt gebliebene Gleitebenenbildung nicht in Betracht kommen.

Die Verschiedenheit der Kohäsionsgrenzen bei den natürlichen Kristallen verschiedener Her-

1) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, Zeitschr. f. Phys. **22**, 286, 1924.

kunft hat uns veranlaßt, die Beseitigung dieser Unterschiede durch Tempern zu versuchen[1]). Die Kristalle wurden im elektrischen Ofen bis zur gewünschten Temperatur erhitzt und der Heizstrom entweder zwei oder sechs Stunden nach Versuchsbeginn abgeschaltet; nach völliger Abkühlung wurden Streckgrenze und Zerreißfestigkeit wiederum bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in beiden Fällen ähnlich, bei sechsstündiger Temperdauer jedoch ausgesprochener. Wie Fig. 1 zeigt, nehmen die Zerreißfestigkeiten aller Kristalle schon nach zweistündigem Tempern bis zu benachbarten Kleinstwerten ab, die nach Erhitzung auf etwa 600° C erreicht werden. Das Tempern bis zu dieser Höchsttemperatur beseitigt offenbar die in den Kristallen vorhandenen verschieden großen Verfestigungsgehalte und egalisiert die Kristallproben weitgehend. Es ist sehr befriedigend zu sehen, daß beim Museumskristall die geringsten Tempereffekte auftreten; die aus ihm hergestellten Zerreißstäbchen sind, wenn auch nicht völlig, so doch nahezu verfestigungsfrei.

Äußerst überraschend und merkwürdig ist aber der ausnahmslos gefundene Wiederanstieg der Zerreißfestigkeiten für Erhitzungstemperaturen über 600° C (Fig. 1). Der gleiche Verlauf gilt auch für die Streckgrenzen, wie Fig. 2 für

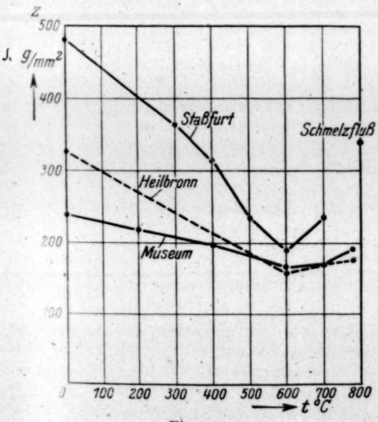


Fig. 1.

sechsstündige Temperdauern als Stichprobe am Beispiel des Heilbronner Salzes dartut. Auch bezüglich des Wiederanstieges verhalten sich alle Salze ähnlich. Die höchste geprüfte Erhitzungstemperatur ist 780° C, zwanzig Grade unterhalb der Schmelztemperatur des Steinsalzes. Ein noch höher getemperter natürlicher Kristall würde seiner Wärmevergangenheit nach einem Schmelzflußkristall sehr ähnlich sein. Zeichnet man daraufhin versuchsweise Streckgrenze und Zerreißfestigkeit der Schmelzfluß-

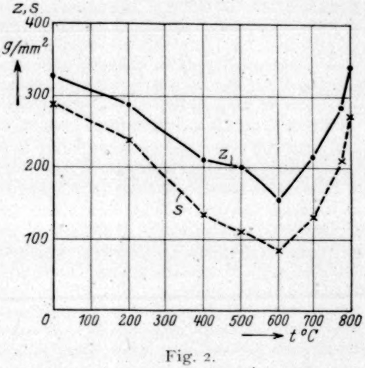


Fig. 2.

kristalle für eine Erhitzungstemperatur von 800° C in das Diagramm ein (Fig. 2), so findet sich in der Tat ein guter Anschluß an die Daten des natürlichen Kristalls. Besonders reine Kristalle anderer Herkunft (Museum, Bachmut) zeigen allerdings einen wesentlich geringeren Anstieg und keinen derartigen Anschluß an die Daten des Schmelzflußkristalles. Immerhin scheint sich der letztere wenigstens angenähert wie ein maximal erhitzter natürlicher Kristall zu verhalten. Zumindest hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften dürften demnach die Unterschiede zwischen Schmelzflußkristallen und Tieftemperaturkristallen weniger auf die Verschiedenheiten der Kristallisationsbedingungen zurückzuführen sein, als auf die damit sekundär verknüpften Unterschiede in der Wärmevergangenheit.

Worauf ist nun die merkwürdige Zunahme der Festigkeitsgrenzen natürlicher Kristalle bei Erhitzung über 600° C und die relativ hohe Lage dieser Grenzen bei den Schmelzflußkristallen zurückzuführen? Handelt es sich dabei um eine Art spontaner Verfestigung, die im Gegensatz zur plastischen Verformung räumlich ungeordneten Charakter besitzt, dann muß auch sie sich durch Tempern beeinflussen lassen. Temperung der Schmelzflußkristalle bei 600° C lieferte in der Tat Streckgrenzen und Zerreißfestigkeiten, die jenen der natürlichen, bei 600° C getemperten Kristalle näher liegen. Ähnliche Vorgänge zeigten natürliche Kristalle, die zuvor auf 780° C erhitzt worden waren, also dem Gebiete des

1) Einige Vorversuche hierzu konnten der Hallenser Staatsexamensarbeit von H. Knobbe (1930) entnommen werden.

Wiederanstiegs der Kohäsionsgrenzen entnommen sind; nochmalige Temperung bei 600° C erniedrigte hier die Kohäsionsgrenzen genau zu jenen Tiefstwerten, die bereits durch alleiniges Tempern bei 600° C erzielt werden können.

Die geschilderten Tatsachen werden durch die Annahme verständlich, daß im kritischen Temperaturgebiet zwischen 800° und 600° C (und wohl noch etwas darunter) stärkere innere Veränderungen des Kristallbaues vor sich gehen, welche „einfrieren", sobald dieses Temperaturgebiet — wie bei den vorliegenden Versuchen — bei der Abkühlung ziemlich rasch unterschritten wird. Die Ermittlung der Kohäsionsgrenzen hat sich als ein überraschend empfindliches Hilfsmittel zur Registrierung derartiger Vorgänge erwiesen. Wieweit man die letzteren, insbesondere bei den Schmelzflußkristallen, durch extrem langsame Temperatursenkung vermeiden kann, werden erst weitere, im Gange befindliche Messungen lehren.

Das Auftreten beständiger Wärmespannungen ist mit einem ideal-regelmäßigen Gitterbau der Kristalle unvereinbar. Wegen der regulären Symmetrie des Steinsalzes dürften übrigens auch in einem chemisch absolut reinen Fehlkristall, wenn überhaupt, so nur sehr geringfügige Wärmespannungen möglich sein[1]). Die Ausbildung der Wärmespannungen muß daher überwiegend mit den wechselnden, geringen Verunreinigungsgehalten der verschiedenen Kristallsorten in Verbindung gebracht werden. Ein Einfluß dieser Art zeigt sich bereits im individuellen Verlauf des Wiederanstieges der Temperkurven oberhalb 600° C in Fig. 1 angedeutet und hat durch besondere Versuche am reinsten verfügbaren Material — dem Museumssalz — auch unabhängig Bestätigung gefunden.

Die willkürliche Einstellbarkeit bestimmter Kohäsionswerte am Einkristall durch geeignete Wärmebehandlung allein ist wohl einer der anschaulichsten Belege dafür, daß das ideale Kristallgitter zur Beschreibung sämtlicher Kristalleigenschaften nicht ausreichend sein kann.

Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft hat die berichteten Untersuchungen durch Mittel und Leihgabe von Apparaten unterstützt, sowie Herrn Dr. F. Blank ihre Bearbeitung möglich gemacht, wofür der wärmste Dank ausgesprochen sei.

1) Infolge der Selbstdiffusion kämen bei Steinsalz hierfür höchstens etwa 10^{-10} thermisch abgetrennte Kristallbausteine in Betracht, ein Bruchteil, der von den Verunreinigungsatomen sicherlich erheblich übertroffen wird.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 15. Januar 1930.)

Der Werdegang des elektrischen Lichtbogens.

Von Ing. B. Duschnitz.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.
II. Zusammenfassung der bisherigen Literaturangaben.
III. Das Licht von Children und De la Rive.
IV. Aragos Beschreibung des Davyschen Lichtbogens.
V. Die magnetische Ablenkung des Lichtbogens durch Davy.
VI. Der erste mittels der Voltasäule erzeugte Funke.
VII. Der weitere Werdegang des elektrischen Lichtbogens.
VIII. Davys gasgefüllte Glüh- und Bogenlampe.
IX. Schlußfolgerung.

I. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Werdegang des elektrischen Lichtbogens darzustellen. Denn die Frage, wann und von wem der elektrische Lichtbogen entdeckt worden ist, ist ungeklärt geblieben. An diesbezüglichen Bestrebungen hat es zwar nicht gefehlt und W. B. v. Czudnochowski (15), der sich nach dieser Richtung ebenfalls bemühte, gab u. a. folgendes an: „... ebenso erkannte man auch bald, daß diese Lichterscheinungen besonders hell waren, wenn man die Drahtenden mit Kohlestückchen versah. Wann und von wem diese Entdeckung gemacht wurde, ist trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht festzustellen gewesen... Versuche, den Zeitpunkt der Entdeckung des Bogenlichtes festzustellen, haben u. a. Sylv. P. Thompson (Journ. of the Soc. of Arts. Oct. 1895) und Frau H. Ayrton (The electric Arc, 1902) unternommen, wie aber aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich, ist ein befriedigendes Ergebnis kaum noch zu erhoffen ..."

Wie die nachfolgende Zusammenfassung der bisherigen Literaturangaben lehrt, hat sich an diesem 1906 mitgeteilten negativen Ergebnis nichts geändert.

II. Zusammenfassung der bisherigen Literaturangaben.

Wie sehr die Angaben der verschiedenen Lehrbücher, Spezialwerke bzw. geschichtlichen Werke voneinander abweichen, ergibt sich u. a. aus den folgenden Literaturstellen:

Münch (1), Kleiber und Scheffler (2), Weiler (3), Bohnenstengel (4), Lummer (5), Herzog und Feldmann (6), Liebenthal (7), Zellner (8), Biscan (9), Bryk (10), Fürst (11), Graetz (12), Monasch (13), Simon (14), v. Czudnochowski (15), Feldhaus (16), Feldhaus (17), Hoppe (18), Hoppe (19).

Als Entdeckungsjahr sind dort genannt worden: 1821, 1820, 1813, 1812, 1810, 1808, 1806, 1804, 1802, 1801 bzw. 1800.

Als Entdecker des Lichtbogens werden u. a. angegeben: Davy, Ritter, De la Rive, Volta, Petroff, Robertson.

Manche Autoren machen ihre Angaben mit völliger Bestimmtheit, andere stellen sie als mehr oder weniger wahrscheinlich hin. Welche Quellen hierbei benutzt wurden, ist aus den Werken zumeist nicht ersichtlich.

Mehrere Autoren erwähnen eine aus 2000 Volta-Elementen bestehende Batterie, mit der Davy seine Lichtbogenversuche ausgeführt hat, doch lauten die diesbezüglichen Jahreszahlen verschieden. E. Liebenthal (7) stellt es als sicher hin, daß Davy diese Batterie bereits 1808 benutzt hat, W. Biscan (9) nennt die Zeit nach 1820, O. Bryk (10) 1812, A. Fürst (11) nennt hierfür die Jahreszahl 1813, B. Monasch (13) genau wie Liebenthal (7) 1808, ebenso Czudnochowski (15). E. Hoppe (18) nennt das Jahr 1821. Unsere Aufgabe wird es somit auch sein, genau festzustellen, wann diese Batterie vorhanden war.

F. M. Feldhaus und Edm. Hoppe stellten sich die Aufgabe, die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik festzulegen. Feldhaus gibt an im Jahre 1904 (16), daß Robertson 1802 den ersten Bogenlichtversuch ausgeführt hat, indem er zwischen zwei Kohlen Funken erzeugte; im Jahre 1928 (17), daß Davy 1813 auf den Lichtbogen hinwies, der zwischen Kohlenspitzen entsteht. Hoppe stellt Davy als Nachahmer hin (18), der es lediglich am besten verstand, die Lichtbogenentdeckung in weitesten Kreisen bekannt zu machen; er bezeichnet De la Rive als denjenigen (19), der angeblich vor Davy im Jahre 1820 den Lichtbogen zwischen zwei Kohlen, und Ritter als denjenigen, der den Funken zwischen Kohle und Metall als erster erzeugte. Unsere Aufgabe wird es somit sein, auch diesbezüglich Klarheit zu schaffen.

III. Das Licht von Children und De la Rive.

E. Hoppe gab an, daß De la Rive ein blendendes Licht zwischen zwei stumpfen Kohlen erzeugt habe (18). Es ist daher nicht uninteressant, einen früheren Versuch Childrens demjenigen von De la Rive gegenüberzustellen. Am 15. Juni 1815 äußerte sich J. G. Children vor der Londoner Society (20):

„Wenn man z. B. ein Metallstäbchen mit einem der Pole der Batterie in Berührung bringt und das andere Ende desselben in das Quecksilber des Gefäßes am entgegengesetzten Pole taucht, so erfolgt in dem Augenblicke, wenn es die Oberfläche des Quecksilbers berührt, ein Entbinden von Wärme und von Licht, welches, wenn das Stäbchen hinlänglich dick ist, sogleich aufhört, sobald das Ende desselben unter die Oberfläche des Quecksilbers getaucht ist. Schließt man dagegen den Kreis mit zwei Stückchen Holzkohle, so dauert das Entbinden von Wärme und von Licht fort, so lange die Oberflächen beider Stückchen miteinander in Berührung bleiben. Diese Berührung kann aber, in der Tat, nie so vollkommen sein, daß der Elektrizität nicht ein Hindernis entgegengesetzt würde . . .“

Children hat also 5 Jahre vor De la Rive zwischen 2 Kohlen Licht erzeugt und sehr richtig erkannt, daß es die Folge eines hohen Übergangswiderstandes ist. Doch sehen wir uns den Versuch De la Rives genauer an. Die Literaturstelle, auf die sich Hoppe stützte, lautet:

„Der Prof. De la Rive setzte den aus 38 Trögen, jeden von 10 Plattenpaaren Zink und Kupfer bestehenden galvanisch-elektrischen Apparat, welchen er besitzt, in Wirksamkeit. Er glühete und schmelzte damit Platindraht; verbrannte Eisen, Stahl, Gold und Silber; zersetzte zugleich Wasser und schwefelsaures Natron usw. und zeigte das Freiwerden einer unglaublichen Menge von Licht zwischen zwei stumpfen Kohlenspitzen, durch die man den Voltaischen Kreis schließt. Das Auge vermag kaum dieses helle Licht zu ertragen, welches nicht durch Verbrennen entsteht, da es im luftleeren Raume zum mindesten mit eben dem Glanze als in der Luft sich zeigt.“

Die Prof. Pictet und De la Rive berichteten selbst darüber (22):

„Wir haben Gelegenheit gehabt, die mehrsten der vorstehenden merkwürdigen Versuche mittelst der mächtigen Voltaischen Batterie unseres gelehrten Kollegen, des Prof. De la Rive, zu wiederholen, welche aus 38 Trögen, jeder mit 10 viereckigen Paar-Platten von 6 Zoll Seite, überhaupt also aus 380 Paar-Platten besteht. Er hatte sie am 19. August (1820) in Tätigkeit gesetzt, um einigen versammelten Freunden, unter andern Herrn Arago, einem ausgezeichneten Mitgliede der Akademie der Wissenschaften zu Paris, den herrlichen Versuch des Glühens sehen zu lassen, welches zwischen den spitzen Enden zweier Kohlensplitter entsteht, wenn man den Voltaischen Kreis, gleichviel ob in der Luft oder im luftleeren Raum, mittelst ihrer schließt.“

Wir sehen also, daß die Versuche von Children und De la Rive identisch sind. Bei beiden handelt es sich um sogenanntes Kontaktglühlicht und von einem Funken, einer Flamme oder von einem Lichtbogen ist nicht die Rede gewesen; der Stromkreis war durch die Kohlenspitzen geschlossen, deren hoher Übergangswiderstand das Glühen verursachte. Doch ist diese letztere Literaturstelle, die Hoppe verborgen blieb, auch

deshalb wichtig, weil sie mich veranlaßte, nach einem Bericht Aragos an seine Akademie zu suchen, den ich auch fand und der eine Lichtbogenbeschreibung enthält, die Hoppe und anderen ebenfalls verborgen blieb.

IV. Aragos Beschreibung des Davyschen Lichtbogens.

Am 15. September 1820 erschien in Paris ein Versuchsbericht Aragos (23), den Gilbert übersetzte (24) und aus dem uns hier folgendes interessiert:

„Die von Herrn Oersted angeregten Versuche müssen sich, wenn mich nicht alles trügt, noch auf eine andere Art anstellen lassen, bei der sie noch sehr an Interesse gewinnen, und uns in der Erklärung des bisher unbegreiflichen Nordlichts einen Schritt weiter führen dürften. Die Royal Institution zu London besitzt eine Voltaische Säule, die aus 2000 Doppelplatten von 4 Zoll im Quadrat besteht. Bei den Versuchen, welche Sir Humphry Davy damit anstellte, hatte er den positiven und den negativen Enddraht, jeden an seinem Ende mit einem zugespitzten Kohlenstreifen versehen. Als er diese einander bis auf einen Abstand von $^1/_4$ bis $^1/_8$ Linie näherte, erfolgte die elektrische Entladung, und als unmittelbare Wirkung derselben das Rotglühen beider Kohlenstreifen. Waren sie einmal glühend, so konnte er sie allmählich weiter voneinander entfernen, bis die Spitzen der Kohlen 4 Zoll voneinander abstanden, ohne daß dadurch das Licht zwischen ihnen unterbrochen wurde. Dieses Licht war äußerst lebhaft, in der Mitte breiter als an den Enden, und hatte die Gestalt eines Bogens. Der Versuch gelang desto besser, je mehr man die Luft um die Kohlen her mit einer Luftpumpe verdünnt hatte. Stand die Barometerprobe nur noch auf $^1/_4$ Zoll, so erfolgte die Entladung schon, als die beiden Kohlenspitzen $^1/_2$ Zoll voneinander abstanden, und nun konnte Sir Humphry Davy sie allmählich so weit voneinander entfernen, daß die zusammenhängende, purpurfarbene Flamme zwischen ihnen eine Länge von 7 bis 8 Zoll hatte. Sehr wahrscheinlich dürfte ein elektrischer Strom auch in dieser Gestalt auf die Magnetnadel ebenso wirken, als wenn er längs eines verbindenden Metalldrahtes hinflösse. Es verdiente, daß Physiker, welchen sehr kräftige Voltaische Säulen (Batterien) zu Gebote stehen, hierüber Versuche anstellten, da daraus interessante Folgerungen in Beziehung auf das Nordlicht zu ziehen wären. Und auch abgesehen von allen Anwendungen wäre eine im luftleeren oder luftverdünnten Raum hervorgerufene Flamme, welche auf die Magnetnadel wirkte und von den Polen eines Magneten selbst angezogen und abgestoßen würde, gewiß eine höchst merkwürdige Erscheinung."

In dieser ebenso klaren wie schönen Beschreibung des Lichtbogens ist also von De la Rive nicht die Rede; und hätte letzterer Arago in Genf eine Flamme zwischen den Kohlenspitzen gezeigt, so hätte Arago es nicht nötig gehabt, Davys Lichtbogen zu beschreiben und die obige Anregung an Davys Adresse zu richten; denn nur den englischen Gelehrten stand die mächtige Batterie zur Verfügung, deren Haupt Davy 1820 bis 1827 als Präsident der Royal Society war. Jedenfalls lehrt aber diese Beschreibung, daß der mächtige Davysche Lichtbogen erstmalig in irgendeinem vor 1820 liegenden Zeitpunkte entstand, und die aus 2000 Volta-Elementen bestehende Batterie damals ebenfalls bereits vorhanden war. Bedauerlicherweise gab Arago über diesen Zeitpunkt und über die Quelle seines Wissens nichts an; nach der Beschreibung zu urteilen hat er Davys Versuch selbst gesehen.

V. Die magnetische Ablenkung des Lichtbogens durch Davy.

Am 5. Juli 1821 gab Davy vor der Royal Society in London an, den von Arago angeregten Ablenkungsversuch schon vorher unternommen zu haben; doch sei dieser mißglückt und erst bei Wiederholung des Versuchs mit einem besonders kräftigen Magneten wie folgt gelungen (25):

„Herr Pepys hatte die Güte, die große Voltaische Batterie der London-Institution, welche aus 2000 Doppelplatten Zink und Kupfer besteht, in Tätigkeit zu setzen, mittelst Wasser, wovon 1168 Teile mit 108 Teilen Salpetersäure und 25 Teilen Schwefelsäure versetzt waren. Die beiden Schließungsdrähte waren mit Kohlenstreifen versehen, und zwischen ihnen entstand ein Flammenbogen oder eine Säule elektrischen Lichtes, welche, je nachdem die Luft, worin sie hervorgebracht wurde, weniger oder mehr verdünnt war, eine Länge von 1 bis 4 Zoll hatte. Als ich diesem Bogen oder dieser Säule einen mächtigen Magneten mit seinem einen Pole unter einem sehr spitzen Winkel gegenüber hielt, wurde sie von demselben mit einer rotierenden Bewegung angezogen oder abgestoßen ..."

Hier haben wir also diejenige Literaturstelle vor uns, von welcher E. Hoppe angab (18), (19), daß sie die erste und ausschließliche sei, in welcher Davy einen Lichtbogen beschrieb; und wenn andere Autoren 1821 als Lichtbogenentdeckungsjahr nannten, so war dabei gleichfalls obiger Versuch gemeint. Wie wir jedoch aus Aragos Beschreibung ersahen, war dieser Versuch nicht der erste Lichtbogenerzeugungsversuch Davys, so daß uns nunmehr die Aufgabe zufällt, noch weiter zurückgehend zu forschen.

VI. Der erste mittels der Voltasäule erzeugte Funke.

Bereits im 18. Jahrhundert hatte man mächtige Reibungselektrisiermaschinen, mit deren Hilfe man lange prasselnde Funken zu erzeugen vermochte. Und so war es üblich, Elektrizität durch das Auftreten von Funken zu erkennen bzw. nachzuweisen. Glaubte man eine neue Elektrizitätsquelle vor sich zu haben, so mußte sie sich durch Schläge und Funken offenbaren. Genannt sei hier nur die „elektrische Chocolade", um die viel gestritten wurde; der eine Gelehrte zog aus einer $^1/_2$-Pfund-Tafel im Dunkeln 24 bis 30 starke $^1/_2$ Zoll lange Funken, während ein anderer keine Funken zu ziehen oder zu erblicken vermochte (26). Dies mag wohl an der verschiedenen Zubereitung gelegen haben. Jedenfalls war es nur natürlich, daß, als Volta 1800 mit seiner Säule hervortrat, man bei ihr das Auftreten von Funken festzustellen versuchte. Volta selbst sagte diesbezüglich (27):

„Ist sie (lies: Voltasäule) so weit, daß sie 20 bis 30 Stockwerke oder Paare von Metallen enthält, so wird sie bereits fähig sein, nicht nur am Elektrometer von Cavallo mit Hilfe des Kondensators Anzeigen über 10 oder 15 Grade zu geben, den Kondensator durch einfache Berührung zu laden, so daß er einen Funken gibt usw., sondern auch den Fingern, die sie an beiden, dem Kopf und Fuß einer solchen Säule, berühren, einen oder einige kleine Schläge zu geben, die sich wiederholen, wie man diese Berührung erneuert . . ." Volta erhielt also nicht an der Säule, sondern am Kondensator Funken; die Säule bewirkte nur das Aufladen des Kondensators. Doch versuchte er auch, diese Wirkung unmittelbar hervorzurufen (28):

„Ich muß noch hinzufügen, daß, wenn man auf der Zunge einen Apparat anwendet, der ziemlich groß ist, z. B. von 30 oder 40 Paaren oder noch mehr, die Zunge nicht bloß einen Geschmack, sondern außerdem noch einen Schlag in dem Augenblick des Stromschlusses empfinden wird, der einen stechenden Schmerz hervorruft, der mehr oder weniger empfindlich ist, aber vergeht, während erst etwas später die Geschmacksempfindung folgt, die beharrt. Dieser Schlag bringt selbst eine Zuckung oder ein Schütteln der ganzen Zunge oder eines Teiles derselben hervor, wenn der Apparat aus einer noch größeren Anzahl von Paaren besteht und stärker wirkt und wenn der Strom mittels guter Leitungen überall frei kreisen kann . . . Die beste Art, alle Empfindungen auf der Zunge hervorzubringen, besteht darin, die Zungenspitze gegen einen nicht allzu spitzen Metallstab zu halten, während man diesen mit dem Apparat verbindet und eine gute Leitung nach dem andern Ende des Metallstabes schafft mittels der Hand oder besser mittels beider Hände. Die Zunge darf bereits am Ende des Stabes angebracht sein, ehe der Stromkreis geschlossen wird (d. h. ehe man die Hand in das Wasserbecken taucht), oder nachher, wenn die Hand bereits eingetaucht ist; in letzterem Falle fühle ich den Stich oder die Erschütterung in der Zunge ein ganz weniges vor der wirklichen Berührung. Ja es scheint mir immer, besonders wenn ich allmählich die Zunge vorstrecke, daß, wenn sie ganz nahe an das Metall herangekommen ist, der elektrische Strom (ich möchte fast sagen der elektrische Funke) diesen Zwischenraum überspringt und die Zunge trifft."

Soweit kam also Volta. Es schien ihm so, daß der Strom seiner Säule den Luftraum überspringt und „fast" hätte er vom Funken gesprochen. Doch seine kräftige Nase verdeckte den Ausblick auf die Zunge und so konnte er den ersehnten Funken nicht erblicken. Daß aber bei seiner Anordnung, wobei einen Teil des Stromkreises sein Körper bildete, das Auftreten von Funken ausgeschlossen war, ist einleuchtend; die Energie war zu gering.

Die nächsten, die Gelegenheit hatten, Voltas Versuche zu wiederholen und zu erweitern, waren Antony Carlisle und William Nicholson (29). Ihre Säule hatte 100 Scheibenpaare (Elemente) und ergab die folgende Wirkung (30):

„Sie gab starke Schläge, die bis in den Schultern gefühlt wurden und deren Fortpflanzung durch 9 Personen noch sehr merklich war, obschon sie bei mehreren Personen schwächer wurde. Geschah die Entladung im Finstern, so wurde häufig der elektrische Funken sichtbar; zuweilen sah man im Augenblicke der Explosion um die Mitte der Säule herum einen Lichtschein, und die Umstehenden meinten selbst das Knistern des Funkens gehört zu haben." Auch hier war scheinbar der Wunsch der Vater des Gedankens, denn die Angaben sind sehr unbestimmt gehalten (häufig, meinten). Zuweilen trat innerhalb der Säule ein Lichtschein auf, dessen Ursache eine nicht genügend feuchte Zwischenlage gewesen sein mag. Wo im übrigen „häufig" der Funke sichtbar war, ist aus dieser Literaturstelle nicht ersichtlich. Es fehlt hier somit die Erkenntnis, in welcher Weise eine Wiederholung der Leuchterscheinung zu bewirken ist.

Es folgten sodann die Wiederholungsversuche von Cruickshank zu Woolwich bzw. von Will. Henry zu Manchester (31) und Henry gab an:

„Die galvanische Elektrizität wirkt nicht durch Luft hindurch."

Der von E. Hoppe und anderen genannte Ritter offenbarte in einem Briefe an Dr. Horkel, Jena, im September 1800 folgendes (32):

„Die galvanische Batterie, die ich brauche, ist nur 64 Lagen, jede aus Zink, Silber (Laubthalern) und nasser Pappe, stark; sie gibt vortreffliche Wirkungen. Zum Funken habe ichs noch nicht bringen können, hoffe es aber wohl mit einer Batterie aus 300 Laubthalern, die noch diese Woche zustandekommt. Die Schläge aber sind sehr stark ..."

Doch bereits am 22. September 1800 konnte Humphry Davy berichten (33):

„Die von Dr. Beddoes angeschaffte Voltaische Säule, deren ich mich bei folgenden Versuchen bediente, bestand nie aus weniger als aus 110 Paar Metallplatten ... Auch wirkte die Säule mit größerer Intensität ihrer Kraft, wenn ich die wollenen Scheiben mit liquidem Eisenvitriol anfeuchtete ... Schon Volta entdeckte bei seinen früheren Versuchen über die sogenannte tierische Elektrizität, daß gut gebrannte Kohle ein Leiter für den Galvanismus ist. Ich finde, daß sie, mit den Enden der Voltaischen Säule in Verbindung gesetzt, gerade so wie die Metalle, Schläge und Funken bewirkt, besonders lebhaft ist der Funken, wenn die Kohle heiß ist ..."

Davy war somit der erste, der im äußeren Stromkreise der Voltasäule Funken sowohl zwischen Metall- wie auch zwischen Kohleelektroden erhielt. Er war überhaupt der erste, der im äußeren Voltasäulenkreise Kohleelektroden anwandte und wie die weiteren Teile der genannten Literaturstelle lehren, zwischen den Spitzen von zwei langen, dünnen, trocknen Kohlenstreifen elektrolytische Wirkungen studierte bzw. hervorrief.

Diese und andere Versuche Davys, die also im Jahre 1800 stattfanden, wurden bereits im ersten Stück des ersten Bandes von Gilberts Annalen der Physik für das Jahr 1801 beschrieben, ebenso von anderen Journalen übernommen, erregten durch ihre Präzision überall Aufsehen und wurden vielfach wiederholt. Und so findet man in den folgenden Veröffentlichungen weitere Glüh- und Schmelzversuche, mit und ohne Begleitung von Funken beschrieben. Die erste Beobachtung einer thermischen Wirkung überhaupt, die unter Zuhilfenahme der Voltasäule in deren äußerem Stromkreise hervorgerufen wurde, stammt ebenfalls von Davy. Denn er wandte dünne und lange Kohlenstreifen an, die unter der Stromwirkung heiß wurden und berichtete nach obigem, daß „der Funken besonders lebhaft sei, wenn die Kohle heiß ist". Sehr beachtenswert ist die folgende, vorher von Nicholson gemachte Mitteilung (30):

„Noch haben wir kein Mittel, die Intensität der Wirksamkeit dieses Apparats bestimmt zu messen. Können hierzu die unter gleichen Umständen und in bestimmten Zeiten entstandenen Quantitäten des zersetzten Wassers und des erzeugten Gases, oder irgend andere Erscheinungen dienen? Herr Carlisle fand, daß das Wasser der Röhre während dieses Prozesses nicht die geringste Wirkung auf ein sehr kleines und empfindliches Thermometer hervorbrachte."

Nachdem es nun Davy gelang, im äußeren Stromkreise der Voltasäule Funken, also thermische Wirkungen überhaupt zu erzeugen, kam man auch in die Lage, die Temperaturerhöhung als Maßstab für die „Wirksamkeit dieses Apparats" zu benutzen.

VII. Der weitere Werdegang des elektrischen Lichtbogens.

Nehmen wir an, wir hätten eine Batterie, mit deren Hilfe wir einen Lichtbogen von z. B. 4 mm Länge zu erzeugen vermögen. In dem Maße, wie wir die Batterie verkleinern, wird auch der mit ihrer Hilfe erzeugbare Lichtbogen kürzer und kürzer werden. Schließlich wird der Lichtbogen zu einem kleinen Fünkchen werden, der z. B. schon bei 0,5 mm Elektrodenabstand abreißt. Beschreiten wir jetzt aber den umgekehrten Weg, d. h. wir vergrößern die Batterie immer mehr, so wird das Fünkchen in gleichem Maße zum Lichtbogen anwachsen und erreicht die Batterie die vorhin gewählte Größe, so wird auch der Lichtbogen wieder bis auf 4 mm Länge ausziehbar sein, ohne abzureißen. In gleicher Weise vollzog sich der weitere Werdegang des mit Hilfe der Voltasäulen erzeugten Lichtbogens. In dem Maße, wie man zu größeren Voltabatterien überging, wuchs der Davysche Funke zum Lichtbogen heran. Und wieder war es Davy, der seine Zeitgenossen zur Vergrößerung ihrer Batterien veranlaßte und, wie die alte Literatur lehrt, selbst hierbei ein derart großes Schrittmaß anwandte, daß die Zeitgenossen ihm kaum zu folgen vermochten. Wohl das erstemal geschah dies gelegentlich seiner Entdeckung des Kaliums und der Schaffung der feuerflüssigen Elektrolyse im Jahre 1807 und der folgende Versuch interessiert hier besonders (34):

„Ich schmelzte daher zu meinen ferneren Versuchen Kali durch Hitze, indem ich es in einen Löffel aus Platin legte, und aus einem Gasometer Sauerstoffgas durch die Flamme einer Weingeistlampe darauf blasen ließ. Während das Kali auf diese Art einige Minuten lang in heftiger Rotglühhitze und in dem Zustande vollkommener Flüssigkeit erhalten wurde, setzte ich den Löffel mit dem positiven, und das Kali selbst durch einen Platindraht mit dem negativen Ende des stark geladenen Trogapparats aus 100 Plattenpaaren, jedes 6 Zoll ins Quadrat, in leitende Verbindung. Bei dieser Anordnung zeigten sich mehrere glänzende Phänomene. Das Kali war

nun in hohem Grade leitend, und so lange die Verbindung dauerte, sah man an dem negativen Drahte ein sehr lebhaftes Licht, und im Berührungspunkte eine Flammensäule, welche von einem sich hier entbindenden verbrennlichen Körper herzurühren schien. Als ich die Ordnung veränderte, und den negativen Draht mit dem Platinlöffel, den positiven mit dem Platindraht, der das Kali berührte, verband, erschien bleibendes Licht; um dasselbe ließ sich nichts wahrnehmen, was einem Verbrennen geglichen hätte, dagegen sah man durch das Kali Gasbläschen aufsteigen, die sich an der Atmosphäre eins nach dem andern entzündeten."

Dieser am 19. November 1807 vorgetragene Versuchsbericht Davys enthält also die Beschreibung einer Glüh- und Bogenlichtkombination. Doch am 15. Dezember 1808 trug Davy der Royal Society in London u. a. folgendes vor (35):

„Reißblei gab bei der Einwirkung meiner stärksten Voltaischen Batterie von 500 Plattenpaaren, welche eine so große Hitze erregt, daß augenblicklich Platindraht von $^1/_{60}$ Zoll im Durchmesser davon schmilzt, im Torricellischen Raume keine Spur elastischen Fluidums von sich und wurde überhaupt nicht im geringsten verändert ... Wurden kleine Stücke Weidenkohle, die stark geglüht worden war, der Einwirkung der Voltaelektrizität in dem Torricellischen Raume, mit sorgfältiger Ausschließung aller Feuchtigkeit, die von dem Quecksilber oder der Kohle kommen konnte, ausgesetzt, so erhielt ich ganz andere Resultate als von Reißblei: Nach dem ersten Funken, welcher vom letzteren bei einer Entfernung von ohngefähr $^1/_8$ Zoll vom Drahte überging, fand keine fortdauernde Lichtentwicklung statt; von der Kohle hingegen schien eine Flamme von dem glänzendsten Purpur auszugehen, und bildete eine leitende Lichtkette von beinahe einem Zoll in der Länge, während zugleich eine elastische Flüssigkeit (lies: Gas) mit großer Schnelligkeit erzeugt wurde, wovon ein Teil permanent war ... Die Kohle war an der Spitze härter geworden, und zum Weißglühen erhitzt glich ihr Glanz dem des Reißbleis." Dies ist die Übersetzung von Prof. Pfaff in Kiel und Prof. Gilbert übersetzte aus den Phil. Transact. 1809 ähnlich (36).

Hier haben wir also einen Davyschen Lichtbogen aus dem Jahre 1808, der zwischen Kohleelektroden etwa 25 mm Länge erreichte und von Davy als „Flamme von dem glänzendsten Purpur" und als „leitende Lichtkette" bezeichnet wurde. Mit unserer Kenntnis übereinstimmend fand hier Davy auch, daß Reißblei, d. h. ein Graphitgemisch ein schlechter Lichtbogenbildner sei, während zwischen Kohleelektroden eine „fortdauernde Lichtentwicklung", „eine leitende Lichtkette" hervorgerufen werden kann. Er sprach hier auch vom Funken, als von einer kurze Zeit während Leuchterscheinung und in der Tat unterscheidet sich ein Lichtbogen vom Funken dadurch nur, daß er längere Zeit bestehen bleibt.

1810 brachte Gilbert die folgende Notiz (37):

„Laut Brief vom 25. Juni 1810 aus London hat Davy vor einigen Tagen eine der glänzendsten Vorlesungen in der Royal-Institution gehalten. Die Voltasche Batterie von 2000 Platten (plaques) wurde zum ersten Male in Tätigkeit gesetzt, und er stellte mit ihr mehrere neue Versuche an. Das Iridium schmelzte schnell. Die Kohle verflüchtigte sich im luftleeren Raume; man glaubte anfangs, sie habe sich in ein permanentes Gas verwandelt, es war aber eine bloße Sublimation der Kohle, die sich, so wie sie war, an den Wänden des Rezipienten abgesetzt fand. Der reine Thon (argile) schmolz an mehreren Punkten der Oberfläche u. s. f. — Gilbert."

Diese Notiz ist zunächst ein Beweis dafür, daß die Batterie aus 2000 Plattenpaaren im Juni 1810 zum ersten Male in Betrieb gesetzt wurde und nicht wie Liebenthal (7), Biscan (9), Bryk (10), Fürst (11), Monasch (13), Czudnochowski (15) und Hoppe (18) angaben, im Jahre 1808, 1812, 1813 bzw. 1821. Zwar spricht Gilbert flüchtig von „2000 Platten" bzw. sein Berichterstatter, ich konnte jedoch einwandfrei feststellen, daß es sich hierbei um die berühmte, aus 2000 Plattenpaaren bestehende Batterie handelt (38).

Sodann ist diese Notiz ein Beweis dafür, daß Davy seinen mächtigsten Lichtbogen im Juni 1810 erstmalig erzeugte. Denn nehmen wir an, daß Iridium und Kohle durch unmittelbares Einfügen in den Stromkreis dieser Batterie geschmolzen bzw. verflüchtigt wurde, so kann man das an mehreren Punkten der Oberfläche erfolgte Schmelzen des „reinen Thons" nur so erklären, daß derselbe in den Lichtbogen hineingebracht wurde. Hiermit genau übereinstimmend finden wir bei Gehler folgendes (39):

„Bei dem großen Apparate der Royalinstitution von 2000 vierzölligen Plattenpaaren mußten die Kohlenspitzen bis zu $^1/_{30}$ oder $^1/_{40}$ Zoll genähert werden, ehe sie irgendein Licht zeigten, wenn sie aber intensiv glühten, so fuhr ein anhaltender Lichtstrom zwischen ihnen zu spielen fort, wenn man sie auch nach und nach, selbst bis zu der Weite von 4 Zoll voneinander entfernte. Der Lichtstrom zeigte sich in Gestalt eines Bogens, in der Mitte breit und gegen die Kohlenspitzen schmal zulaufend. Er war von einer intensiven Hitze begleitet und entzündete augenblicklich jede in ihn gebrachte Substanz (Davy, Elements of chemical Philosophy, S. 152)."

Diese Literaturstelle lehrt also zunächst, daß das Schmelzen usw. durch Hineinbringen der Sub-

stanzen in den fertig gebildeten Lichtbogen bewirkt wurde. Sodann führt uns diese Literaturstelle zu Davys Lehrbuch. Wir finden in diesem Lehrbuch die folgende Lichtbogenbeschreibung (40):

„Wenn Stücke von Holzkohle, etwa ein Zoll lang und $^1/_6$ Zoll im Durchmesser nahe aneinander gebracht wurden (mit einem Abstand von $^1/_{30}$ oder $^1/_{40}$ Zoll), so wurde ein glänzender Funke erzeugt und mehr als die Hälfte des Umfanges der Holzkohle wurde weißglühend, und beim Zurückziehen der Spitzen voneinander ergriff eine beständige Entladung Platz durch die erhitzte Luft, in einem Zwischenraum von wenigstens vier Zoll, erzeugend einen höchst glänzenden aufsteigenden Bogen von Licht, breit und konisch geformt in der Mitte."

Dieses Davysche Buch erschien 1812 und zwar kam es gerade aus dem Druck, als Davys großer Zeitgenosse Berzelius anfangs Juli 1812 Davy in London besuchte (41). Hieraus folgt, daß das Manuskript in einem früheren Zeitraum entstand (mehrere Monate vorher), so daß obiger Versuch spätestens Anfang 1812 stattgefunden haben mußte. Da es indes, wie wir am Schluß des Abschnitts V sahen, mit großer Mühe verbunden war, die mächtige Batterie in Betrieb zu setzen (25) („Herr Pepys hatte die Güte . . ."), so geschah dies nur aus besonderen Anlässen und es ist daher wahrscheinlich, daß obiger Versuch Teil einer im Juni 1810 stattgefundenen Versuchsreihe war, über die Gilbert brieflich Bericht erhielt (37). Davy brachte in seinem Buche auch eine Abbildung des Horizontallichtbogens nebst Versuchsanordnung, die auch bei Frau Ayrton zu finden ist (42).

VIII. Davys gasgefüllte Glüh- und Bogenlampe.

Humphry Davy war der Pionier der Atomzertrümmerungsbestrebungen. Das Kali, Natron und andere Verbindungen galten vor ihm als Elemente, die zu spalten Davy gelang. Die Versuche, in deren Verlauf Davy das Kalium usw. entdeckte, erwähnten wir bereits (34) (Abschnitt VII). Seine weiteren Versuche zielten dahin, den Stickstoff zu zertrümmern. Er trug das freilich negative Ergebnis dieser Bestrebungen am 15. Dezember 1808 der Royal Society vor und der folgende Versuch Davys aus dieser Versuchsreihe interessiert uns hier ganz besonders (43):

„Das Kalimetall sublimiert sich, wie ich schon früher zeigte, im Stickstoff, ohne diesen zu verändern, und ohne auch an sich selber irgendeine Veränderung zu erleiden. Dennoch glaubte ich, daß sich vielleicht ein anderes Resultat zeigen könnte, wenn jenes mächtige Agens (lies: Kalium), verbunden mit dem Einfluß des ungeheuren Wärmegrades und der energischen Zersetzungskraft der Voltaelektrizität, auf den Stickstoff einwirkte. Ich richtete deshalb einen Apparat ein, in welchem das Stickgas mit Quecksilber gesperrt und die Voltaische Säule durch Platina und Kalimetall geschlossen war. Ohngefähr 2 bis 3 Gran Kalimetall wurden in einer kleinen Platinaschale durch Berührung mit einem Platinadraht geschmolzen und in dem Stickgase sublimiert. Die Menge des zu diesem Versuch angewandten Stickgases betrug in der Regel ohngefähr einen Kubikzoll, die Voltasäule, die während des ganzen Versuchs in voller Aktion erhalten wurde, bestand aus 1000 Plattenpaaren. Die Versuche waren sehr prächtig anzusehen. Sobald der Draht mit dem Kalimetall in Verbindung gesetzt worden ist, zeigte sich ein so lebhaftes Licht, daß das Auge es kaum zu ertragen vermochte; der Platinadraht wurde weißglühend; das Kalimetall in Dämpfe verwandelt; und als die Entfernung zwischen dem Draht und der Schale vermehrt, der elektrische Funke durch die Dämpfe des Kalimetalls hindurchgelassen wurde, zeigte sich eine überaus helle Flamme, deren Länge von $^1/_2$ Zoll bis $1^1/_4$ Zoll betrug. Endlich schienen sich die Dämpfe mit der Platina zu verbinden und diese sprühete geschmolzen in kleinen Kügelchen umher, so wie Eisen, das in Oxygengas verbrannt wird."

Wie gesagt, kam es Davy hierbei darauf an, das Stickstoffatom zu zertrümmern, indem er dessen vermutete Elemente zwingen wollte, mit dem überaus reaktionsfähigen Kalium in dessen Dampfform eine Verbindung einzugehen, um so den vermuteten Grundstoff des Stickstoffs zu gewinnen. Nur nebenher interessierten Davy die hierbei erzielten prächtigen Leuchteffekte und er fand es für wert, sie zu erwähnen. Er schuf aber so die erste gasgefüllte Metallglühlampe (Platindraht in Stickstoff) und die erste Metalldampfbogenlampe (Kalium-Platin).

Erwähnt sei noch, daß Davy diesen Versuch auch bildlich darstellte. Durch den oberen Teil eines länglichen Glasgefäßes ragt eine Platinelektrode in dasselbe hinein; ihr Ende ist kugelförmig verstärkt. Unten ist das Gefäß offen und durch Quecksilber abgesperrt. Durch das Quecksilber hindurch ordnete Davy die untere Platinelektrode senkrecht verschiebbar an, so daß ihr oberes Ende weit oberhalb des Quecksilberspiegels steht. Dieses Elektrodenende ist kelchförmig gestaltet und der Kelch enthält Kaliummetall. Der Gefäßraum oberhalb des Quecksilbers enthält Stickstoff. Die beiden Elektroden sind somit senkrecht übereinander angeordnet, so daß Davy hierbei einen Vertikallichtbogen erhielt; dieser sowohl wie auch der weißglühende Platindraht (obere Platinelektrode) ergaben also ein Lichtmaximum in der Horizontalen rings um die Elektrodenachse.

IX. Schlußfolgerung.

Wir sind berechtigt, auf Grund des beigebrachten Materials die folgenden Schlüsse einwandfrei zu ziehen:

1. Davy war der erste, der im äußeren Teile der Voltasäule an deren Polen eine thermische Wirkung erhielt.

2. Davy war der erste, der im äußeren Teile der Voltasäule Kohleelektroden benutzte; vor ihm benutzte Volta laut seinem Briefe an Prof. Giovanni Aldini zu Bologna vom 24. November 1792 Kohle und Zink als „Erreger und Motor der Elektrizität", d. h. als Bestandteil des Volta-Kontaktelements (44). Volta gab dort auch an, daß die Kohle von wohlausgedörrtem Holz „schon früher als guter Leiter bekannt war".

3. Davy erzeugte 1800 als erster Funken zwischen Metall- und Kohleelektroden unmittelbar mit Hilfe der Voltasäule, d. h. mittels eines kontinuierlichen elektrischen Stromes (galvanischen Stromes); er gab auch als erster an, daß der Funke besonders lebhaft sei, wenn die Kohle heiß ist. Von ihm stammt also die erstmalige Beobachtung der Tatsache, daß die Kohle im erhitzten Zustande den elektrischen Strom besser leitet als in der Kälte, d. h. daß sie negativen Temperaturkoeffizienten besitzt.

4. Ritter sprach 1800 die Vermutung aus, daß er mit einer stärkeren Voltasäule „wohl" Funken zu erhalten hoffe, doch kam ihm Davy mit der Veröffentlichung der fertigen Tatsache zuvor. Die sodann bekannt gewordenen Versuche Ritters und anderer auf dem Gebiete der Funkenerzeugung durch Verwendung von Metall- und Kohleelektroden sind somit als Wiederholungsversuche zu betrachten.

5. Davy erzeugte 1807 Platinglühlicht kombiniert mit einem Alkali-Lichtbogen. Er stellte fest, daß feuerflüssige Alkalien den Strom gut leiten und begründete damit die feuerflüssige Elektrolyse.

6. Davy erzeugte 1808 einen etwa 25 mm langen Lichtbogen zwischen Weidenkohleelektroden.

7. Davy schuf 1808 die gasgefüllte Glühlampe und die Metalldampfbogenlampe (Platin und Kalium in Stickstoffatmosphäre).

8. Davy erzeugte frühestens im Juni 1810 und spätestens 1812 mit Hilfe einer Batterie von 2000 Plattenpaaren einen Kohlelichtbogen von mindestens 100 mm Länge. Die genaue Beschreibung gab er 1812. Worauf Aragos Beschreibung vom Jahre 1820 zurückzuführen ist, war bisher nicht zu ermitteln. Vielleicht vermögen französische Journale vom Jahre 1810 Aufschluß zu geben, die mir nicht zur Verfügung stehen.

Bis heute hat sich Kohle als bestes Material für die Lichtbogenerzeugung bewährt und erhalten und sprechen wir lediglich vom Kohlelichtbogen, so können wir mit Bestimmtheit sagen, daß Davy 1800 den Kohlelichtbogen in Gestalt eines Funkens und 1808 in 25 mm Länge und später in noch größerer Länge erzeugte. Sprechen wir aber vom Metall-Lichtbogen, so müssen wir 1808 als Entstehungsjahr nennen, denn erst die Stickstoffüllung des Rezipienten gestattete eine regelrechte Ausbildung eines Metalldampfbogens, während dies vorher zufolge Oxydation der Elektroden an der Luft nicht möglich war.

Humphry Davy, von dem in dieser Arbeit die Rede ist, ward am 17. Dezember 1778 in Penzance in Cornwall geboren und ist am 29. Mai 1829 in Genf gestorben.

Literaturnachweis.

1) Peter Münch, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl. 337, 1893.
2) J. Kleiber u. H. Scheffler, El.-Physik, 9. Aufl. 133, 1916.
3) W. Weiler, Physikbuch, 1902, Geschichtl. Tab., S. VIII.
4) E. Bohnenstengel, Konstruktion elektr. Bogenlampen, 2. Aufl., 1, 1909.
5) O. Lummer, Grundlagen, Ziele u. Grenzen d. Leuchttechnik, 4, 1918.
6) J. Herzog u. Cl. Feldmann, Handbuch d. elektr. Beleuchtung, 3. Aufl. 81, 1907.
7) E. Liebenthal, Prakt. Photometrie, 9, 1907.
8) J. Zellner, Die künstl. Kohlen, 2, 1903.
9) W. Biscan, Die Bogenlampe, 2. Aufl., 15—16, 1905.
10) O. Bryk, Entwicklungsgeschichte d. reinen u. angew. Naturwiss. im XIX. Jahrhundert, **1**, 4, 1909.
11) A. Fürst, i. Auftrage d. Osramgesellschaft, Das elektr. Licht, 57, 1926.
12) L. Graetz, Die Elektrizität, 23. Aufl. 104, 1928.
13) B. Monasch, Der elektr. Lichtbogen, 1, 1904.
14) H. Th. Simon, Der elektr. Lichtbogen, 1 u. 2, 1911.
15) W. B. v. Czudnochowski, Das elektr. Bogenlicht, 2, 5, 6, 1906.
16) F. M. Feldhaus, Lexikon d. Erfind. u. Entdeck., 68, 76, 1904.
17) F. M. Feldhaus, Tage der Technik, Blatt v. 17. Dez. 1928.
18) Edm. Hoppe, Geschichte d. Elektrizität, 513, 514, 1884.
19) Edm. Hoppe, Geschichte d. Physik, 427, 1926.
20) Gilb. Ann. d. Phys. **52**, 359—360, 1816.
21) Gilb. Ann. d. Phys. **67**, 91—101, 1821.
22) Gilb. Ann. d. Phys. **66**, 305, 1820.
23) Gilb. Ann. d. Phys. **66**, 321—322, 1820.
24) Ann. de Chim. et de Phys., 15. Sept. 1820.
25) Phil. Transact. 425, 1821; Gilb, Ann. d. Phys. **71**, 244, 1822.
26) Crells, Chem. Ann. **2**, 119, 1784; **1**, 325, 1786.
27) A. J. v. Oettingen, Ostwalds Klass. Nr. 118, 79.
28) A. J. v. Oettingen, Ostwalds Klass. Nr. 118, 92—93.
29) Gilb. Ann. d. Phys. **6**, 340, 1800, nach Nicholsons Journ. Vol. 4, 179.
30) Gilb. Ann. d. Phys. **6**, 357, 1800.
31) Gilb. Ann. d. Phys. **6**, 360, 369, 1800.
32) Gilb. Ann. d. Phys. **6**, Stück 4, 470—471, 1800.
33) Gilb. Ann. d. Phys. **7**, Stück 1, 114, 127, 1801.
34) Davys elektrochem. Unters., Vorlesung v. 19. Nov. 1807, Ostwalds Klass. Nr. 45, 52—54, 1893.
35) Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger **2**, 43. 44, 1811

36) Gilb. Ann. d. Phys. **35**, 434—435, 1810.
37) Gilb. Ann. d. Phys. **36**, 188, 1810.
38) Gilb. Ann. d. Phys. **36**, 373, 1810; **37**, 50, 1811, nach Phil. Transact. 1810.
39) J. S. T. Gehlers, Physikal. Wörterbuch **4**, Abt. 2, G, 923, 1828.
40) H. Davy, Elements of Chemical Philosophy, Vol. **1**, 152, 1812.
41) J. J. Berzelius, Selbstbiograph. Aufzeichnungen, Ausgabe Söderbaum-Kahlbaum, 54, 1903.
42) H. Ayrton, The electric Arc, Fig. 13, 27, London 1902.
43) Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger **4**, 324—325, 1812; übersetzt v. Prof. Pfaff nach Annal. de Chimie, **65**, 62 ff. u. Journ. de Chimie **71**, 85 ff.
44) A. J. v. Oettingen, Ostwalds Klass. Nr. 114, 104—105, 1900.

(Eingegangen 10. Oktober 1929.)

BESPRECHUNGEN.

Clemens Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. Erster Band. Mechanik materieller Punkte, Mechanik starrer Körper und Mechanik der Kontinua (Elastizität und Hydrodynamik). Gr.-8^0, XII u. 991 S. Mit 279 Fig. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin, W. de Gruyter u. Co. 1929. RM 45.—, geb. RM 48.—.

Die Neuauflage des bewährten Lehrbuches von Schaefer wird allseitig mit Freude begrüßt werden. Wie der Verlag ankündigt, folgt dem jetzt in dritter Auflage vorliegenden ersten Band binnen kurzem eine Neuauflage des zweiten, sowie der bisher fehlende dritte Band. Das großangelegte Werk wird damit zum ersten Male vollständig sein und — abgesehen von den Planckschen Vorlesungen — unsere einzige, moderne und ausführliche Behandlung der theoretischen Physik in deutscher Sprache darstellen.

Die zweite Auflage des ersten Bandes (1922) war im wesentlichen ein von Druckfehlern gereinigter Neudruck der ersten Auflage (1914). Daß sie trotzdem und trotz der schweren wirtschaftlichen Verhältnisse binnen fünf Jahren vergriffen war, zeugt schlagend von der Beliebtheit und Unentbehrlichkeit des Werkes für den Lehrer wie für den Studierenden und widerlegt zugleich die Bedenken, die gelegentlich wegen seines beträchtlichen Umfanges laut geworden sind. Die bewährte Auswahl und Anordnung des Stoffes ist in der neuen Auflage beibehalten worden. Neben einer Reihe von kleineren Zusätzen und Berichtigungen finden sich auch zahlreiche größere Einschaltungen; der Umfang des Buches hat dadurch um 65 Seiten zugenommen. Die umfangreicheren Ergänzungen betreffen zum Teil Unterlagen relativitätstheoretischer und quantentheoretischer Fragen, welche im dritten Bande zur Sprache kommen sollen. So wurden z. B. die grundlegenden Begriffe von Raum und Zeit, träger und schwerer Masse eingehender gewürdigt, ferner sind jetzt die Hamiltonschen kanonischen Bewegungsgleichungen und die Jacobi-Hamiltonsche Dynamik mit dem wichtigen Spezialfall der separierbaren Systeme berücksichtigt worden. Verschiedene Neuerungen finden sich bei den Schwingungsproblemen; anläßlich der Behandlung der Fortpflanzung von Biegungswellen wird der Begriff der Phasen- und Gruppengeschwindigkeit näher eingeführt. Besonders dankenswert sind auch die zahlreichen Ergänzungen zur Hydrodynamik, deren Darstellung nunmehr auf die Prandtlsche Grenzschichttheorie und einige ihrer Anwendungen ausgedehnt worden ist.

Die Auswahl und Verarbeitung des neuberücksichtigten Stoffes hat das Werk dem gegenwärtigen Stand der Dinge erfolgreich angepaßt. Es wird auch in der vorliegenden Neuauflage zu seinen alten Freunden noch viele neue hinzugewinnen! A. Smekal.

Berichtigung

zur Mitteilung „Über die Anregungsfunktion des Quecksilberstoßleuchtens" von Karl Siebertz, Physik Zeitschr. **31**, 141, 1930, Nr 3. Durch ein Versehen der Druckerei wurde die Textierung der Figuren weggelassen. Es sollte heißen:

Fig. 1. $\lambda = 4078$ Å
Fig. 2. $\lambda = 4358$ Å, Dampfdruck $\sim t = 30^0$
Fig. 3. $\lambda = 4358$ Å, Dampfdruck $\sim t = 37^0$.

Tagesereignisse.

Ferienkurs: Im Zoologischen Institut der Universität Jena (Schillergäßchen) wird vom 26. März bis 1. April d. J. der **IX. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie und Refraktometrie** abgehalten, veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch, Oberursel i. T. und Dr. F. Löwe, Jena.

Die Kurse bestehen in täglich 2—3 Stunden Vortrag und 3—4 Stunden Übung.

Anmeldungen sind bis spätestens 22. März an Herrn A. Kramer, Jena, Schützenstraße 72 zu richten, der auch auf Wunsch über Unterkunftsmöglichkeiten (Hotels, Studentenzimmer) Auskunft erteilt. Die Teilnehmerzahl ist auf 50 beschränkt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Halle Dr. Erhard Tornier für Mathematik, an der Universität Berlin Dr. Ludwig August Sommer für Meteorologie.

Ernannt: Der Privatdozent für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Ing. Friedrich Müller und der Privatdozent für physikalische Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. Karl Kellermann zu a. o. Professoren an denselben Hochschulen, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Peter Pringsheim zum ord. Professor für Physik und Elektrotechnik ebenda, der Privatdozent an der Universität Marburg Dr. Ludwig Anschütz zum ord. Professor für organische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn, der Leiter des Röhren-Laboratoriums der Osram-Gesellschaft Berlin Professor Dr. G. A. E. A. Güntherschulze zum ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Dresden, Dr. phil. O. Tomiček zum a. o. Professor für analytische Chemie an der Karls- (cechischen) Universität in Prag.

In den Ruhestand: Der a. o. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Adolf Kreutz.

Gestorben: Der ord. Professor für Physik der Erde und Direktor der Meteorologischen Zentralstation daselbst Hofrat Dr. Felix Exner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.